

**Zur Kenntnis der
Thio-Unterbromigen Säure**

Irma Löwe

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555619_0039

ZUR KENNTNIS DER THIO-UNTERBROMIGEN SÄURE

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
IRMA LÖWE
aus München

München 1961

Berichterstatter:

Priv.-Doz. Dr. M. Schmidt
Prov. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg

Tag der Promotion: 21. Juni 1961



Meinen Eltern

Meinen Eltern

Meinen Eltern

Meinen Eltern

Meinen Eltern

Meinen Eltern

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 1959 bis November 1960 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Max SCHMIDT durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Max SCHMIDT,

möchte ich für das meiner Arbeit gewidmete Interesse und für die mir jederzeit gewährte Hilfe aufrichtig danken.

Dem Vorstand des Institutes für Anorganische Chemie,

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG,

bin ich für seine großzügige finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. AUFGABENSTELLUNG	1
B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE	2
I. Allgemeines und Literatur	2
II. Thiolyse von Brom	7
1. Durchführung der Thiolyse von Brom im Hochvakuum	7
a) Allgemeines	7
b) Verlauf der Reaktion	7
c) Umsetzung unter Vorlage von Brom	8
d) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff	9
2. Durchführung der Thiolyse von Brom im Hochvakuum unter gleichzeitigem Entfernen von Bromwasserstoff	13
a) Verlauf der Reaktion	13
b) Umsetzung unter Vorlage von Brom Verwendetes Lösungsmittel Chloroform	14
c) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff Verwendetes Lösungsmittel Chloroform	14
d) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff Verwendetes Lösungsmittel Methylenchlorid	15
e) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff Verwendete Lösungsmittel Chloroform und Methylen- chlorid	18
3. Durchführung der Thiolyse von Brom im Hochvakuum mit stufenweiser Neutralisation der zu erwartenden Reaktionsprodukte Bromwasserstoff und thio-unterbro- mige Säure	21
a) Allgemeines	21
b) Verlauf der Reaktion	22
III. Thiolyse von Bromamin	24
1. Allgemeines	24
2. Thiolyse von Bromamin bei Normaldruck	25
3. Durchführung der Thiolyse von Bromamin im Hochvakuum ..	26
IV. Eigenschaften der thio-unterbromigen Säure	31

	Seite
C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE	34
I. Thiolyse von Brom	34
1. Durchführung der Thiolyse von Brom im Hochvakuum	34
a) Umsetzung unter Vorlage von Brom	34
b) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff	36
2. Durchführung der Thiolyse von Brom im Hochvakuum unter gleichzeitigem Entfernen von Bromwasserstoff	43
a) Umsetzung unter Vorlage von Brom Verwendetes Lösungsmittel Chloroform	43
b) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff Verwendetes Lösungsmittel Chloroform	44
c) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff Verwendetes Lösungsmittel Methylenchlorid	46
d) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff Verwendete Lösungsmittel Chloroform und Methylen- chlorid	48
3. Durchführung der Thiolyse von Brom im Hochvakuum mit stufenweiser Neutralisation der zu erwartenden Reaktionsprodukte Bromwasserstoff und thio-unterbro- mige Säure	54
II. Thiolyse von Bromamin	56
1. Thiolyse von Bromamin bei Normaldruck	56
2. Durchführung der Thiolyse von Bromamin im Hochvakuum ...	57
D. ZUSAMMENFASSUNG	65
E. LITERATURVERZEICHNIS	67

A. AUFGABENSTELLUNG

Obwohl die Reaktionen der freien Halogene mit Schwefelwasserstoff schon häufig Gegenstand von Experimentaluntersuchungen waren, kann man heute doch noch nichts über den genauen Ablauf dieser Umsetzungen aussagen. Gewöhnlich werden sie so formuliert, daß dabei elementarer Schwefel und der entsprechende Halogenwasserstoff gebildet wird, doch sind diese Stoffe nur die Endprodukte der Umsetzung unter normalen Bedingungen.

Es ist naheliegend, in Analogie zur Umsetzung von Halogenen mit Wasser, bei der Reaktion einen Primärschritt nach der Gleichung



anzunehmen.

Dabei müßten neben Halogenwasserstoff die bisher unbekannten "thio-unterhalogenigen" Säuren entstehen. Auf Grund der Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Schwefel und den verschiedenen Halogenen dürften aber nur die Verbindungen HSeBr und HSeJ echte Analoga der Sauerstoffverbindungen sein, während HSeCl sich von der unterchlorigen Säure HOCl dadurch prinzipiell unterscheiden muß, daß im ersten Fall dem Chlor eine negative Ladung und im anderen Fall eine positive Ladung zukommt.

Es war das Ziel vorliegender Arbeit, den Reaktionsablauf bei der Umsetzung von Brom mit Schwefelwasserstoff unter schonenden Bedingungen zu untersuchen und dabei die Existenzmöglichkeit einer thio-unterbromigen Säure nachzuprüfen.

B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

I. Allgemeines und Literatur

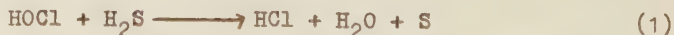
Stellt man den unterhalogenigen Säuren die entsprechenden hypothetischen thio-unterhalogenigen Säuren gegenüber, die sich formal durch Ersatz des Sauerstoffatoms durch Schwefel ergeben, dann sollten theoretisch infolge des starken Elektronegativitätsunterschiedes zwischen Sauerstoff und Schwefel (Elektronegativität nach der Pauling'schen Skala für Sauerstoff 3,5, für Schwefel 2,5) folgende Verhältnisse vorliegen:

in der unterchlorigen Säure HOCl trägt der Sauerstoff eine negative Ladung, während das Chlor positiv geladen ist; die entsprechende "Säure" HSCl (wobei der Begriff "Säure" hier in keiner Weise erwiesen und gerechtfertigt ist) würde dagegen positiven Schwefel und negatives Chlor enthalten. Bei der Bromverbindung, also einer hypothetischen thio-unterbromigen Säure HSB_r, ist die Ladungsverteilung im Gegensatz zur unterbromigen Säure nicht sicher vorauszusagen, während die Ladungsverhältnisse bei der unterjodigen Säure und bei der thio-unterjodigen Säure dieselben sein dürften.

Zusammengefaßt ergibt sich folgende Gegenüberstellung:

$\delta^- \delta^+$	$\delta^+ \delta^-$
HOCl	HSCl
$\delta^- \delta^+$	$? ?$
HOBr	HSBr
$\delta^- \delta^+$	$\delta^- \delta^+$
HOJ	HSJ

Über die Reaktion zwischen Halogen und Schwefelwasserstoff ist für den Fall des Chlors schon lange bekannt, daß die Umsetzung in wäßrigem Medium zu Chlorwasserstoff und elementarem Schwefel führt. Hierbei wird die in wäßriger Lösung aus Chlor entstehende unterchlorige Säure durch Schwefelwasserstoff reduziert, wobei sie selbst den Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel oxydiert ¹⁾:



A. STOCK ²⁾ versuchte deshalb, die Umsetzung von Chlor mit

Schwefelwasserstoff in flüssigem, wasserfreien Chlorwasserstoff durchzuführen. Er fand bei diesen Versuchen über das Verhalten der Nichtmetallhydride, daß noch eine verdünnte Lösung von Schwefelwasserstoff selbst bei -100°C mit Chlor wiederum unter Bildung von Chlorwasserstoff und elementarem Schwefel reagiert.

P. W. SCHENK und S. STERNER ³⁾ führten dieselbe Reaktion in der Gasphase durch (Temperaturen zwischen 20°C und 400°C) und fanden hierbei die Bildung von Schwefelchloriden, vermutlich nach folgenden Gleichungen:



Ein komplexes Silbersalz einer "thio-unterchlorigen" Säure wird von D. VORLANDER und E. MITTAG ⁴⁾ vermutet; dieses Salz wurde bei der Umsetzung von Triphenylschwefelchlorid mit Silbernitrat in kalter, wasserfreier, alkoholisch-ätherischer Lösung oder mit Silberperchlorat in Benzol-Nitrobenzol-Lösung dargestellt; es fiel ein gegen Wasser sehr empfindliches gelbes Silbersalz aus, dessen ungefähre Zusammensetzung einem Anlagerungsprodukt der Formel $\text{AgSCl} \times 2 \text{AgNO}_3$ bzw. $\text{AgSCl} \times 2 \text{AgClO}_4$ entsprechen soll. Nach Angabe der Autoren färbte sich dieses Anlagerungsprodukt zuerst braun, dann schwarz und zersetzte sich bei Anwesenheit von Spuren von Wasser. Offensichtlich ist die Anwesenheit des Triphenylmethylrestes für diese eigenartige Reaktion verantwortlich zu machen.

Andere formale organische Derivate einer thio-unterchlorigen Säure von der allgemeinen Formel RSCl sind schon lange bekannt.

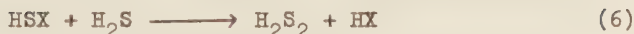
Über die mögliche Bildung einer Bromverbindung der Formel HSBr bzw. ihres Kaliumsalzes KSB r berichten A. E. DIXON und J. TAYLOR ⁵⁾, welche die Verhältnisse bei der Umsetzung von Kaliumsulfid mit Bromcyan beschreiben. A. GUTMANN ⁶⁾ nimmt auch bei der Umsetzung von Jodcyan mit Kaliumsulfid die intermediäre Bildung einer thio-unterjodigen Säure bzw. ihres Kaliumsalzes an. Als Endprodukte entstehen beim Arbeiten über die Cyanverbindungen jeweils das entsprechende Kaliumhalogenid und Kaliumrhodanid.

Weiterhin vermuten A. E. DIXON und J. TAYLOR, daß auch bei der Umsetzung von Kaliumhypobromit mit Kaliumhydrogensulfid intermediär Thio-hypobromit gebildet wird. In allen diesen Fällen ist aber nicht erwiesen, ob dabei tatsächlich das Salz einer thio-unterbromigen Säure entstanden ist.

E. HECKLER ⁷⁾ hat in seiner Zulassungsarbeit für das Höhere Lehramt im Jahre 1957 versucht, durch Thiolyse von elementarem Halogen thio-unterhalogenige Säuren darzustellen. Er arbeitete dabei in inerten organischen Lösungsmitteln und fand Chloroform im Vergleich zu den anderen geläufigen organischen Lösungsmitteln als am besten für die Thiolyse von elementarem Halogen geeignet. Ätherische Chlor- und Bromlösungen zum Beispiel scheiden bei einem bestimmten Gehalt an Halogen kristalline Additionsverbindungen aus. Im Falle des Broms besitzen diese Additionsverbindungen Zusammensetzungen wie $\text{Br}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und $\text{Br}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Vermeidet man aber die Ausscheidung derartiger Verbindungen, indem die Konzentration der verwendeten Halogene sehr gering gewählt wird, dann zeigen solche verdünnten ätherischen Lösungen darüber hinaus immer noch eine gewisse Unbeständigkeit, was besonders an der - oft schon innerhalb einer Stunde - erkennbaren Entfärbung einer roten ätherischen Bromlösung zu sehen ist. Weiterhin ist bei der Verwendung ätherischer Halogen-Lösungen zu bedenken, daß Halogenwasserstoff, der ja bei der Thiolyse von Halogenen entstehen muß, in jedem Falle den Äther angreifen wird.

E. HECKLER stellte in seiner Arbeit fest, daß bei der Thiolyse von Halogenen mit stöchiometrischen Mengen gearbeitet werden muß. Im Falle eines Halogenüberschusses entstehen, wie dies auch die Versuche von P. W. SCHENK und S. STERNER zeigen (Gleichung 2 und 3), Schwefelhalogenide, da die als Zwischenstufe zu erwartende thio-unterhalogenige Säure mit noch vorhandenem freien Halogen unter Bildung von Schwefelhalogeniden reagiert. Im Falle eines Überschusses von Schwefelwasserstoff entstehen höhere Sulfane, wie dies H. DERSIN ⁸⁾ in seiner Diplomarbeit zeigen konnte.

Die dabei ablaufenden Reaktionen können so formuliert werden (X = Halogen) :



Da die beim Ablauf der Thiolyse nach Gleichung



eventuell entstehende thio-unterbromige Säure sehr instabil sein dürfte und sich bei der Thiolyse von Brom sicher, ebenso wie bei der Hydrolyse von Brom nach Gleichung



ein Gleichgewicht einstellen wird, sollte das Reaktionsgemisch mit trockenem Ammoniak versetzt und damit nach Gleichung



einmal das labile Zwischenprodukt HSBr neben HBr stabilisiert und zum anderen das Gleichgewicht nach Gleichung (7) ganz auf die rechte Seite verschoben werden.

Damit aber ergab sich zudem die Möglichkeit, die Reihenfolge bei der Neutralisation der bei der Thiolyse primär zu erwartenden Produkte umzukehren. Nach einer Versuchsbeschreibung von W. MOLDENHAUER und M. BURGER ⁹⁾ ist es möglich, durch Versetzen ätherischer Bromlösungen mit Ammoniak bei Eisbadtemperatur Bromamin darzustellen. Bei dieser Umsetzung, die nach Gleichung



verläuft, kann das als Nebenprodukt anfallende und in Äther unlösliche Ammoniumbromid leicht von dem in Äther löslichen Bromamin durch einfache Filtration entfernt werden. Bromamin bildet in Äther eine hellgelbe Lösung.

Eine ätherische Bromaminlösung, mit der stöchiometrischen Menge Schwefelwasserstoff versetzt, kann unter geeigneten Bedingungen als Endprodukt das Ammoniumsalz einer thio-unterbromigen Säure ergeben. Das Ammoniumsalz einer thio-unterbromigen Säure ließe sich auf diese Weise rein und nicht - wie schon erwähnt - im Gemisch mit Ammoniumbromid gewinnen.

Wie eigene Versuche gezeigt haben (I. LÖWE, Diplomarbeit München 1959 ¹⁰⁾), ist für die Thiolyse von Brom ein Hochvakuum erforderlich. Dies allein bietet die Möglichkeit, eine qualitative wie auch quantitative Aussage über den Verlauf der Reaktion zwischen Brom und Schwefelwasserstoff machen zu können.

II. Thiolyse von Brom

1. Durchführung der Thiolyse von Brom im Hochvakuum

a) Allgemeines

Da sich bei fast allen Vorversuchen - I. Löwe, Diplomarbeit 1959 ¹⁰⁾ - immer wieder gezeigt hat, daß die für die Umsetzung hergestellten Gaslösungen (Schwefelwasserstoff in Chloroform, Ammoniak in Chloroform) ihren Gehalt schon nach kurzer Zeit ändern, was ein Grund für die unzureichenden ersten Analysenwerte sein dürfte, wurde die Thiolyse von Brom in einer Hochvakuumapparatur, wie sie in Abbildung 1 dargestellt ist, durchgeführt. Dies bot einerseits die Möglichkeit, störende Einflüsse (Feuchtigkeit, Luftsauerstoff) weitgehend auszuschalten, andererseits war aber auch eine genaue Abmessung einer bestimmten Gasmenge gewährleistet (Versuch 1), Abbildung 2. Die Gase selbst wurden außerhalb der Apparatur über Trockentürme in Kühlfallen einkondensiert und dann über ein Zwischenstück mit Hahn in die Apparatur eindestilliert und kondensiert (Abbildung 3); Brom wurde vor der Umsetzung in ein Meßkölbchen, die schon destillierten Lösungsmittel nochmals direkt über die Trockenmittel in die Reaktionsfalle, die im wesentlichen aus einer Umkehrfritte bestand (Abbildung 4), eingeführt. Um die abgemessenen Gasmengen innerhalb der Apparatur quantitativ transportieren zu können, war unbedingt ein Quecksilberpumpenvakuum erforderlich.

b) Verlauf der Reaktion

Bei der Thiolyse von Brom in der Hochvakuumapparatur zeigte sich unter heftiger Gasentwicklung eine Farbvertiefung der roten Bromlösung in Chloroform nach schwarz-braun. Diese Farbvertiefung war nicht nur vorübergehend zu sehen, sondern ließ sich - so weit die Lösung gut gekühlt wurde - ca. 1/2 Stunde, eventuell noch länger halten.

Bei der anschließenden Umsetzung der Reaktionslösung mit Ammoniak bildete sich unter Aufhellung der Reaktionsmischung ein feinkristalliner Niederschlag. Außerdem entstand öfters ein

geringer Druck durch ein nicht mit flüssiger Luft kondensierbares Gas: vermutlich bildete sich in geringen Mengen Stickstoff.

c) Umsetzung unter Vorlage von Brom

Auf festes eingefrorenes Brom wurde mit Hilfe von flüssiger Luft das als Lösungsmittel verwendete Chloroform aufkondensiert und mit der entsprechenden Menge Schwefelwasserstoff abgedeckt. Nach dem Auftauen durch Ersatz der flüssigen Luft durch ein Bad von -60°C konnte jetzt eine Thiolyse von Brom unter schonenden Bedingungen erfolgen. Nachdem sich eine einheitliche dunkle Lösung gebildet hatte, wurde anschließend, wiederum mit flüssiger Luft, die stöchiometrische Menge Ammoniak aufkondensiert. Damit war die Möglichkeit gegeben, die gebildeten Säuren neutralisieren und weiterhin das Gleichgewicht der Reaktion nach Gleichung (7) ganz auf die Seite der gewünschten Produkte verschieben zu können. Der nach dem Auftauen sich bildende Niederschlag, über eine Umkehrfritte filtriert, zeigte bei der Analyse einen etwas zu hohen Bromwert (Versuch 2). Ein weiterer Versuch, ausgeführt wie eben beschrieben, wurde nur qualitativ untersucht. Obwohl das Lösungsmittel durch Filtration nicht restlos zu entfernen war, zeigte der chloroform-feuchte Niederschlag, in der Kälte mit Wasser versetzt, eine deutliche allmähliche Schwefelausscheidung. Mit Silbernitrat entstand in der Kälte eine tiefschwarze Fällung von Silbersulfid; der gewonnene Niederschlag, zuerst mit Wasser und später erst mit Silbernitrat versetzt, zeigte nur eine graue Trübung. Es handelte sich also einwandfrei um gebundenen Schwefel, der erst durch die zersetzende Wirkung des Wassers freigesetzt wurde. Die Reaktion mit Silbernitrat ließ auf das Vorliegen einer HS-Gruppierung schließen (Versuch 3).

Auf ein Gemisch $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_4\text{SBr}$ berechnet, müssen sich folgende Analysenwerte ergeben: Brom 70 %, Schwefel 14 % und Stickstoff 12,3 %. (Der Rest entspricht dem Wasserstoffgehalt)

d) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff

Die hier aufgezählten Versuche wurden im Prinzip, wie unter 1/c beschrieben, durchgeführt. Es war lediglich die Reihenfolge des Einkondensierens der Reaktionspartner vertauscht worden. Schwefelwasserstoff, auf den Boden des Reaktionsgefäßes gebracht, wurde mit etwas Lösungsmittel überschichtet, anschließend Brom aufkondensiert und mit der Hauptmenge des Lösungsmittels abgedeckt.

α) Ein Versuch, den mit Ammoniak gewonnenen Niederschlag zu filtrieren (Versuch 4) und dann qualitativ und quantitativ zu untersuchen, zeigte nahezu die theoretisch zu erwartenden Reaktionen und Analysenwerte. Bei zwei weiteren auf diese Weise durchgeführten Versuchen lagen die nur auf den Bromgehalt untersuchten Werte etwas zu hoch (Versuche 5 und 6).

β) Das Absaugen des Niederschlages durch Kühlen der Fallen unter der Fritte mit flüssiger Luft war oft sehr schwer durchzuführen (das Lösungsmittel ließ sich bei Kühlung der Fritte mit Trockeneis oft nur sehr langsam entfernen). Dagegen gelang die Isolierung des Niederschlages in der Hochvakuumapparatur auch durch Abdampfen des Lösungsmittels (Temperatur - 20° bis - 30°C) (Versuche 7, 8 und 9).

Da aber das Abdestillieren des Lösungsmittels bei den angegebenen verhältnismäßig tiefen Temperaturen immer eine langwierige Operation darstellt und deshalb mit einer weitgehenden Zersetzung der gewonnenen Niederschläge zu rechnen war, waren die anschließend durchgeführten qualitativen Reaktionen nicht immer einwandfrei zu erkennen; die quantitative Analyse ergab aber hierbei die der Theorie am besten entsprechenden Werte, denn jetzt war nicht mehr die Möglichkeit gegeben, den als Zersetzungsprodukt auftretenden Schwefel mit Chloroform auszuwaschen. In allen Fällen lagen die Werte für Schwefel etwas zu hoch.

Bei zwei weiteren Versuchen wurde das Lösungsmittel Chloroform durch Methylenchlorid ersetzt. Da Methylenchlorid weit unterhalb der Temperatur des Trockeneises gefriert, kann während der Thiolyse von Brom auch ein Bad von - 78°C verwendet

werden. Schwefelwasserstoff, Methylenchlorid, Brom und weiteres Methylenchlorid wurden wie üblich zur Umsetzung gebracht und nach dem Auftauen bei -78°C abermals eingefroren und mit Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde über eine gekühlte Umkehrfritte filtriert und qualitativ wie quantitativ untersucht. (Versuche 10 und 11)

A.E. DIXON und J. TAYLOR ⁵⁾ beschrieben - wie schon auf Seite 3 erwähnt - die Verhältnisse bei der Umsetzung von Kaliumsulfid mit Bromcyan wie auch von Kaliumhypobromit mit Kaliumhydrogensulfid. Da sich beim Versetzen der gewonnenen Endprodukte mit Cyanid eine Rhodanidreaktion feststellen ließ, fernerhin aber - wie Blindversuche gezeigt haben - sowohl weder Sulfid, mit Cyanid versetzt, noch Kaliumhypobromit mit Cyanid und anschließend mit Sulfid versetzt, keine Rhodanidreaktion zeigten, vermuten die beiden Autoren das Vorliegen einer Verbindung der Formel KSBr . Der sulfidische Schwefel im Kaliumsalz einer thio-unterbromigen Säure mußte daher in Lösung zuerst durch eine innermolekulare Redoxreaktion zu elementarem Schwefel oxydiert werden, der dann mit dem vorliegenden Cyanid Rhodanid bildet. Die Reaktion bedeutet also lediglich ein Umsteigen des Schwefels nach der Gleichung



Auch A. GUTMANN ⁶⁾ (siehe Seite 3) vermutet bei der Umsetzung von Jodcyan mit Kaliumsulfid eine Verbindung der Formel KSJ , da auch hier beim Versetzen mit Cyanid eine positive Rhodanidreaktion auftritt. Elementarer Schwefel gibt mit Cyanid bekanntlich ja erst beim Erhitzen Rhodanid; es muß sich folglich um einen sehr fein verteilten, sich erst bildenden Schwefel handeln. Da hier eine elegante Nachweismethode für die Salze einer thio-unterbromigen Säure vorzuliegen schien, wurden in zwei weiteren Versuchen die mit Ammoniak stabilisierten Endprodukte der Thiolyse von Brom mit Cyanid versetzt und auf Rhodanid untersucht. Es hat sich dabei herausgestellt, daß der über die Thiolyse von Brom in Methylenchlorid mit Ammoniak gewonnene noch kalte Niederschlag auf eine gefrorene Cyanid-Lösung gegeben werden muß. Erst nach dem vollständigen Auftauen, d.h. nach einigen Stunden, zeigte sich auch hier beim Ansäuern eine positiv-ausfallende Rhodanidreaktion.

Dieser Nachweis für das Vorliegen einer Gruppierung SBr ist, auf spätere Versuche angewendet, nicht immer gelungen. (Versuche 12 und 13)

Da der Schwefelwasserstoff während des Auftauens der Reaktionsmischung gerne entweicht, ohne sich mit dem Brom umgesetzt zu haben, ist es besser, auf die Reihenfolge des Einkondensierens der Substanzen zu achten, obwohl immer sofort die gesamte Menge der reagierenden Stoffe während der Umsetzung vorliegt.

Weiterhin zeigt sich eine verhältnismäßig gute Löslichkeit des Schwefels in Chloroform, sowie auch in Methylenchlorid. In Chloroform wie in Methylenchlorid besitzt der elementare Schwefel eine beträchtliche Löslichkeit. Da bei einer thio- unterbromigen Säure bzw. ihren Salzen ein Zerfall in Bromid und elementaren Schwefel zu erwarten ist, wird der als Zerfallsprodukt schon gebildete Schwefel mit den beiden verwendeten organischen Lösungsmitteln durch die Umkehrfritte durchlaufen, während das als zweites Zerfallsprodukt auftretende Ammoniumbromid die Analysenergebnisse des gewonnenen Niederschlages verschiebt. Es muß sich - da Ammoniumbromid in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist und mit dem gewünschten Niederschlag anfällt - der Bromwert des Niederschlages erhöhen, während der Wert für Schwefel abnimmt.

Würde aber die Thiolyse von Brom augenblicklich zu Ammoniumbromid und Schwefel führen, so wäre bei allen bis jetzt durch Filtration gewonnenen Niederschlägen ein praktisch gleich Null zu setzender Wert für Schwefel zu erwarten gewesen.

Möglicherweise stellt aber die Thiolyse von Brom eine Gleichgewichtsreaktion dar. Wird nun auf ein solches Gleichgewicht die auf die Ausgangsstoffe Schwefelwasserstoff und Brom berechnete Menge Ammoniak gegeben, so können sich neben den zu erwartenden Mengen Ammoniumbromid und Ammoniumthiohypobromit weitere Mengen an Ammoniumbromid und außerdem noch Ammoniumsulfid wie lösliches Bromamin ergeben. Da der auf diese Weise gewonnene Niederschlag folglich auch Ammoniumsulfid enthalten kann, wurden die qualitativen Reaktionen eines Ammoniumsulfidniederschlags untersucht. Ammoniumsulfid, im Hochvakuum auf die übliche Weise dargestellt, zeigt, mit Was-

ser versetzt, keine allmählich auftretende Trübung durch elementaren Schwefel. Da Ammoniumsulfid in Methylenchlorid nahezu unlöslich ist, war die Mischung auch noch nach Zugabe der berechneten Brommenge inhomogen und zeigte keine reproduzierbaren Analyseergebnisse, was bei einer derartigen Oberflächenreaktion auch nicht anders zu erwarten gewesen war. (Versuch 14)

2. Durchführung der Thiolyse von Brom im Hochvakuum unter gleichzeitigem Entfernen von Bromwasserstoff

a) Verlauf der Reaktion

Bei der Thiolyse von Brom im Hochvakuum war die Möglichkeit gegeben, die Entwicklung von Bromwasserstoff nach Gleichung



quantitativ auszuwerten. Es wurde versucht, den aus Brom und Schwefelwasserstoff entstehenden Bromwasserstoff vor der Neutralisation mit Ammoniak aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Interessant war hierbei die Beobachtung, daß nur beim Auftreten der braunschwarzen Farbe der Reaktionslösung, also beim Auftreten einer Farbvertiefung während der Thiolyse, Bromwasserstoff abziehen war. Trat diese Farbvertiefung während der Umsetzung von Brom mit Schwefelwasserstoff nicht auf, war in der vorgelegten evakuierten und mit flüssiger Luft gekühlten Falle auch kein Bromwasserstoff nachzuweisen.

In der Annahme, daß gemäß Gleichung (7), auf die eingesetzte Brommenge berechnet, die Hälfte des Broms als Bromwasserstoffgas abziehen sei, wurde bei den meisten Versuchen auch nur die der Gleichung



entsprechende Menge an Ammoniak eingesetzt.

Bei fast allen Versuchen, bei denen die einkondensierten Schichten der Reaktionspartner (Schwefelwasserstoff und Brom) gleichzeitig aufgetaut wurden (Bad von -60°C bzw. -78°C), zeigte das dunkle Reaktionsgemisch, mit dem salzbildenden Ammoniak versetzt, keine Aufhellung, wie dies bei allen schon besprochenen Umsetzungen der Fall war. Vermutlich ist die dunkle Farbe der Suspension auf noch nicht umgesetztes Brom zurückzuführen: mit dem gebildeten Bromwasserstoff wurde auch ein großer Teil des stöchiometrisch berechneten und eingesetzten Schwefelwasserstoffs abgezogen, ohne daß es zu einer quantitativen Umsetzung mit dem eingesetzten Brom gekommen wäre. (Der Schwefelwasserstoff, der einen weit

tieferen Schmelzpunkt wie Brom besitzt, taut sehr schnell auf und reagiert praktisch nur mit der an der Fallenzwand schon gebildeten Bromlösung. Wurde aber der Schwefelwasserstoff so lange festgehalten, bis sich eine klare Bromlösung über dem noch festen Gas gebildet hatte, so daß letzteres mit einer schon vollkommen aufgetauten Bromlösung zur Umsetzung gebracht werden konnte, dann zeigte die Thiolyse von Brom genau denselben Verlauf, wie in den schon beschriebenen Versuchen.

b) Umsetzung unter Vorlage von Brom

Verwendetes Lösungsmittel Chloroform

Bei diesen ersten Versuchen wurde eine bestimmte, abgewogene Menge Brom in die Reaktionsfalle einkondensiert, mit Chloroform als Lösungsmittel abgedeckt und die entsprechende Menge Schwefelwasserstoff aufkondensiert. Nach dem vollständigen Auftauen der Reaktionsmischung bei -60°C und bei zuerst geschlossener Falle, konnten - nachdem das Reaktionsgefäß mit einer in flüssiger Luft stehenden, gut evakuierten Falle in Verbindung gebracht war - die sich entwickelnden Mengen Bromwasserstoff bei laufender Quecksilberpumpe abgezogen und quantitativ aufgefangen, in Wasser eingeleitet und anschließend mit Natronlauge titriert werden. Die verbleibenden Reaktionsmischungen gaben mit der nach Gleichung (12) berechneten Menge Ammoniak versetzt, nicht die zu erwartenden Werte für das Vorliegen eines reinen Salzes der Formel einer thio-unterbromigen Säure HSBr .

Auf ein reines Salz der Formel NH_4SBr berechnet, läge der Wert für Brom bei 61,5 %, für Schwefel bei 24,7 % und für Stickstoff bei 10,8 %. (Versuche 15, 16 und 17)

c) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff

Verwendetes Lösungsmittel Chloroform

- α) Da bei allen Versuchen, bei denen schon während der Thiolyse von Brom, also während des Auftauens der Reaktionsmischung, die Reaktionsfalle mit einer zweiten mit Hilfe von flüssiger Luft gekühlten und gut evakuierten Falle in Verbindung stand,

wurde - um einen zu großen Verlust des bei - 60°C schon gasförmigen Schwefelwasserstoffs zu vermeiden - dieser auf den Boden des Reaktionsgefäßes kondensiert, mit Lösungsmittel abgedeckt, mit der entsprechenden Menge Brom versetzt und dieses - um auch hier Verluste zu vermeiden - mit weiterem Lösungsmittel verschlossen. Nach dem Herstellen des Quecksilberpumpenvakuums wurde während der Thiolyse der sich entwickelnde Bromwasserstoff aufgefangen. Nach dem Aufkondensieren von Ammoniak in die verbleibende Reaktionsmischung zeigte der durch Filtration gewonnene Niederschlag einen zu hohen Bromwert. Die Titration des abgezogenen Bromwasserstoffs ergab einen zu geringen Wert. (Versuch 18)

- β) Wurde jedoch der auf die oben beschriebene Weise hergestellte Niederschlag durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnen, dann ergaben sich die theoretischen Werte für das Vorliegen einer Verbindung NH_4SBr (Versuch 19).

d) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff

Verwendetes Lösungsmittel Methylenchlorid

In dieser Versuchsreihe wurde das Lösungsmittel Chloroform durch Methylenchlorid ersetzt. Dies bot den Vorteil, bei tieferen Temperaturen arbeiten zu können, da Methylenchlorid einen Schmelzpunkt von rund - 96°C besitzt, während Chloroform schon bei ungefähr - 63°C fest wird; außerdem war bei der Verwendung eines mit Hilfe von Trichloräthylen/Trockeneis hergestellten Kühlbades, das zum Auftauen der Reaktionsmischung diente, keine Unterschreitung der Gefriertemperatur des Lösungsmittels zu befürchten.

Die Art der Durchführung der unter diesem Punkte behandelten Versuche war immer dieselbe:

Schwefelwasserstoff wurde auf den Boden der Reaktionsfalle einkondensiert, mit Methylenchlorid abgedeckt, mit der stöchiometrischen Menge Brom versetzt und mit der Hauptmenge des Lösungsmittels "verschlossen". Mit Hilfe eines Bades von jetzt - 78°C wurde die Reaktionsmischung aufgetaut und während des Auftauens die sich entwickelnden Gase in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangen und anschließend in eine genau abgemessene Menge vorgelegte Natronlauge übergeführt.

Da die bei der Thiolyse von Brom entstehende thio-unterbromige Säure HSBr nicht flüchtig sein dürfte, können die übergehenden Gase praktisch nur aus Bromwasserstoff, nicht umgesetzten Schwefelwasserstoff und eventuell mit-überdestilliertem Brom bestehen. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird dabei mit dem nicht zur Reaktion gelangten Brom unter Bildung von elementarem Schwefel reagieren, so daß der Wert des aufgefangenen Schwefelwasserstoffs um den Betrag des mit übergegangenen Broms zu klein ist, während man um denselben Wert zu hohe Bromwasserstoffwerte erhält. (Brom reagiert mit Schwefelwasserstoff im wäßrigem Medium bekanntlich zu elementarem Schwefel und Bromid) Nach der beim Auffangen der kondensierbaren Gase aufgetretenen rotbraunen Färbung (Brom) und der beim Absorbieren in Natronlauge aufgetretenen Schwefelausscheidung dürfte der durch das mit-überdestillierte Brom verursachte Fehler allerdings sehr klein sein.

Der Überschuß an Schwefelwasserstoff in der Vorlage kann jodometrisch bestimmt werden: ein aliquoter Teil der wäßrigen alkalischen Lösung wurde mit Essigsäure/Natriumbikarbonat gepuffert, mit Stärke versetzt und direkt mit eingestellter Jodlösung bis zum Auftreten der blauen Farbe titriert. Da der vorhandene Bromwasserstoff wie auch der Schwefelwasserstoff einen Teil der zur Absorption vorgelegten Natronlauge verbraucht haben, wurde in einem weiteren aliquoten Teil der wäßrigen alkalischen Lösung durch Titration mit eingestellter Salzsäure bei Siedehitze der Überschuß an Natronlauge festgestellt. Die Differenz an eingesetzter und nicht verbrauchter Natronlauge ergibt direkt den Wert für den auf diese Weise aufgefangenen Bromwasserstoff.

Bei allen in dieser Versuchsreihe beschriebenen Ansätzen wurde auf eine Neutralisation des in der Umkehrfritte verbleibenden nichtflüchtigen Restes verzichtet.

(So lange kein Weg gefunden war, den nach Gleichung (7) zu erwartenden Bromwasserstoff quantitativ entwickeln und auffangen zu können, war die zur anschließenden Neutralisation benötigte Menge Ammoniak auch nur äußerst schwer zu berechnen. Überschüssiges, d.h. nicht-umgesetztes Brom, reagiert mit Ammoniak unter Bildung von löslichem Bromamin und unlöslichem Ammoniumbromid;

schon aus diesem Grunde wird sich der Bromwert des Niederschlages um ein beträchtliches erhöhen.)

Wichtiger erschienen die Mengenverhältnisse der abgehenden Gase.

Da alle Versuche, wie schon erwähnt, in gleicher Weise ausgeführt wurden, sind die unter diesem Punkt angeführten Ansätze in einer Tabelle festgehalten (Versuche 20 bis 27).

Bei den Ansätzen 24 und 25 wurde während des Auftauens die Flüssigkeit mit einem Magnetrührer etwa 1,5 Stunden kräftig gerührt, um das Entweichen der Gase aus der Reaktionsmischung zu erleichtern; bei den Ansätzen 26 und 27 wurde ein trockener und vorgekühlter Stickstoffstrom in einer besonders konstruierten Umkehrfritte (Abbildung 5) durch das Reaktionsgemisch geleitet. In einer Kühlfalle wurden durch Kühlung mit flüssiger Luft dem Stickstoffstrom die kondensierbaren Gase wieder entzogen.

Bei den Ansätzen 25 und 27 war wohl durch das Rühren bzw. des Durchleitens eines Stickstoffstromes die Temperatur der Reaktionsmischung soweit angestiegen, daß schon gebildete thio-unterbromige Säure wieder in Bromwasserstoff und elementaren Schwefel zerfallen war, so daß sich der in der Vorlage bestimmte Bromwasserstoffwert über 100 % erhöht hat. Bei allen anderen Ansätzen, bei denen der zu erwartende Bromwasserstoffwert trotz Berücksichtigung des mit-übergegangenen Schwefelwasserstoffs unter 100 % liegt, spielen sicherlich Nebenreaktionen eine Rolle. Überschüssiges, durch das vorzeitige Abdestillieren von Schwefelwasserstoff hervorgerufenen, Brom kann mit schon vorhandener thio-unterbromiger Säure Schwefelhalogenide bilden (siehe "Allgemeines und Literatur"); außerdem wäre die Möglichkeit gegeben, daß sich aus zwei Teilen thio-unterbromiger Säure ein Molekül Schwefelwasserstoff abspaltet unter Bildung des bis jetzt noch unbekannten Schwefeldibromids SBr_2 . Diese Reaktion entspräche der schon bekannten Anhydridbildung des Dibromschwefeloxydes Br_2O aus zwei Molekülen unterbromiger Säure $HOBr$.

Bei einem weiteren Ansatz wurde deshalb versucht, zuerst Bromwasserstoff abzuziehen; nachdem die Lösung über Nacht stehen gelassen worden war, wurde sie mit einer Wasservorlage verbunden und der sich bei Raumtemperatur entwickelnde Bromwasserstoff

weiter aufgefangen. Anschließend wurde die Lösung im Hochvakuum zur Trockne eingedampft; der Rückstand ergab rote Öltröpfchen, die einen stechenden Geruch aufwiesen (Schwefelhalogenide) (Versuch 28).

e) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff

Verwendete Lösungsmittel Chloroform und Methylenchlorid

Da der Schwefelwasserstoff einen Schmelzpunkt von rund -85°C besitzt, wird er während des Auftauens der Reaktionsmischung bei -60°C oder -78°C schon weit früher als reaktionsfähige Flüssigkeit vorliegen, ehe sich eine einheitliche Lösung von Brom in Chloroform oder Methylenchlorid gebildet hat. (Schmelzpunkt von Brom rund -7°C , von Chloroform rund -63°C , von Methylenchlorid rund -96°C).

Dies hat zur Folge, daß der beim Auftauen sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wohl mit der teilweise schon gebildeten Bromlösung (besonders an der Fallenwand) reagiert, darüberhinaus aber zum großen Teil ungenutzt in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage als solcher aufgefangen wird.

Es galt nun, eine Möglichkeit zu finden, den Schwefelwasserstoff so lange festzuhalten, bis sich über dem festen, kondensiertem Gas eine klare Lösung von Brom gebildet hatte.

Da die Frage kaum oder nur sehr schwer apparativ zu lösen war, wurde versucht, durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel den auf den Boden der Reaktionsfalle einkondensierten Schwefelwasserstoff unter einer klaren Bromlösung festzuhalten.

Die ersten Versuche sollten lediglich die Löslichkeit von Bromwasserstoff in Chloroform wie in Methylenchlorid feststellen (Versuch 29).

Kondensiert man auf festen Schwefelwasserstoff eine Schicht Chloroform, darauf eine Schicht Methylenchlorid, darauf Brom und wiederum Methylenchlorid, so erhält man - wie angegeben - folgende Anordnung (Abbildung 6).

Die Reaktionsfalle, in der die Reaktionspartner wie die verwendeten Lösungsmittel stufenweise einkondensiert wurden, wurde nun bei zuerst geschlossener Falle in ein Kühlbad von rund

- 90°C getaucht (entweder Trichloräthylen mit flüssiger Luft gekühlt, besser aber Methanol oder ein Gemisch aus Methanol und Aceton mit Hilfe eines mit flüssiger Luft versetzten Kühlfingers auf diese Temperatur gebracht); das eingesetzte Methylenchlorid ergab mit dem verwendeten Brom eine klare dunkelrote Lösung von Brom in Methylenchlorid, während der Schwefelwasserstoff mit Hilfe des noch nicht geschmolzenen Chloroforms am Boden der Reaktionsfalle festgehalten wurde. Ersetzte man jetzt das Kühlbad von rund -90°C durch ein anderes von rund -60°C und verband man die Umkehrfritte mit einer in flüssiger Luft befindlichen Falle, so begann einerseits das Chloroform zu schmelzen und der sich bei dieser Temperatur entwickelnde Schwefelwasserstoff hatte die Möglichkeit, quantitativ mit der entsprechenden Menge Brom zu reagieren; andererseits wurde die sich entwickelnde Menge Bromwasserstoff während der Thiolyse quantitativ aufgefangen.

Da elementares Brom in einer Hochvakuumapparatur nur sehr schwer quantitativ zu transportieren ist (Hahnfett!) und sich dadurch schon eine beträchtliche Fehlerquelle ergeben kann, wurden die abgehenden Gase lediglich auf die jetzt entstandene Bromwasserstoffmenge untersucht. Vorgelegtes Wasser oder vorgelegte Natronlauge geben beim Titrieren des aufgefangenen Bromwasserstoffs bei Verwendung von Methylorange oder Methylrot als Indikatoren, die ja im sauren Gebiet umschlagen, lediglich den Bromwasserstoffwert an; mit-überdestilliertes Brom war kaum vorhanden.

Wie die unter diesem Punkt aufgeführten Versuche zeigen, lag die Menge des abgezogenen Bromwasserstoffs ungefähr bei 100 % des theoretisch zu erwartenden Bromwasserstoffs.

Die anschließend mit Hilfe von Ammoniak hergestellten Niederschläge zeigten - meistens nur auf Brom untersucht - selten die für das Vorliegen eines reinen Ammoniumsalzes der thio- unterbromigen Säure zu erwartenden Werte, liegen aber alle unter dem für ein Gemisch von Ammoniumbromid und Ammoniumthiohypobromit berechneten Wert von 70 % (Versuche 30 - 37).

Wichtig bei allen auf diese Weise aufgeführten Versuchen ist, möglichst die gleichen Mengen an Lösungsmitteln zu verwenden. Dies bietet den Vorteil, daß man - ohne dauernd das Auftauen

der Reaktionsmischung durch kurzes Abnehmen der Kühlbüder kontrollieren zu müssen - lediglich nach der Zeit arbeiten kann.

Man vermeidet dabei ein zu vorzeitiges Auftauen des einkondensierten Schwefelwasserstoffs; weiterhin darf man nur so lange Bromwasserstoff abziehen, so lange eine Gasentwicklung in der Reaktionsmischung zu sehen ist. Bei längerem Abziehen zersetzt sich offensichtlich schon gebildete thio-unterbromige Säure in weiteren Bromwasserstoff und elementaren Schwefel.

Weiterhin müssen die eingesetzten Lösungsmittel gut trocken sein; es empfiehlt sich daher, die verwendeten Lösungsmittel immer schon vorher, d.h. außerhalb der Apparatur zu destillieren, und ein zweites Mal über das Trockenmittel direkt in die Apparatur einzudestillieren.

Eine besonders konstruierte Falle (Abbildung 7) bot darüber hinaus den Vorteil, den auftauenden Schwefelwasserstoff mit Hilfe einer eingebauten Fritte besonders fein verteilen zu können.

3. Durchführung der Thiolyse von Brom im Hochvakuum mit stufenweiser Neutralisation der zu erwartenden Reaktionsprodukte

Bromwasserstoff und thio-unterbromige Säure

a) Allgemeines

Es wurde angenommen, daß der bei der Thiolyse von elementarem Brom zu erwartende Bromwasserstoff eine stärkere Säure als die thio-unterbromige Säure ist. Wenn man auch beim Arbeiten in inerten organischen Lösungsmitteln nicht von einer Säurestärke in dem Sinne sprechen kann, so bestand trotzdem die Möglichkeit, daß der bei der Thiolyse von Brom als Nebenprodukt anfallende Bromwasserstoff, mit Ammoniak versetzt, eine Verbindung mit "stärkeren" oder "reinerem" Salzcharakter darstellt, als das gewünschte Produkt der Formel NH_4SBr . Dies hätte zur Folge, daß bei einem stufenweisen Fällen der bei der Thiolyse von elementarem Brom entstehenden Verbindungen durch Ammoniak das reine Ammoniumbromid zuerst ausfallen müßte. Damit wäre eine weitere Möglichkeit gegeben, das Ammoniumsalz einer thio-unterbromigen Säure rein darzustellen. Bei einer stufenweise ausgeführten Neutralisation müßte der zuerst gewonnene Niederschlag aus Ammoniumbromid, der zweite Niederschlag aber aus dem Ammoniumsalz der thio-unterbromigen Säure bestehen.

Versetzt man nun die durch Thiolyse von elementarem Brom gewonnene Reaktionsmischung zuerst mit der sowohl auf Bromwasserstoff wie auch auf thio-unterbromige Säure berechneten Menge Triäthylamin und führt dann eine stufenweise Umfällung der gebildeten Triäthylammoniumsalze mit Ammoniak herbei, so müßte in diesem Falle der zuerst gewonnene Niederschlag aus dem Ammoniumsalz der thio-unterbromigen Säure bestehen, während der durch die zweite Fällung mit Ammoniak hervorgerufene Niederschlag in der Hauptsache das Ammoniumbromid enthalten dürfte. Da Ammoniak eine schwächere Base als Triäthylamin ist, würde sich hier die Reihenfolge umkehren. Voraussetzung hierfür ist, daß dem eingesetzten Brom eine große Menge an organischem Lösungsmittel zur Verfügung steht, so daß die Triäthylammoniumsalze, die in organischen Lösungsmitteln weit besser löslich sind als die Ammoniumsalze, auch nicht vorzeitig aus

der Reaktionsmischung ausfallen. Das verwendete organische Lösungsmittel war in allen Fällen trocknes Methylenchlorid. Sämtliche, sich ergebende Niederschläge wurden nur auf Brom untersucht.

b) Verlauf der Reaktion

Bei zwei ersten Versuchen wurde auf die einkondensierte Menge Schwefelwasserstoff Methylenchlorid aufkondensiert, mit der berechneten Menge Brom versetzt und mit weiterem Lösungsmittel abgedeckt. Dieses, in flüssiger Luft stehende Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe eines Bades von -78°C aufgetaut und nach der Bildung der dunklen Reaktionslösung mit einem auf die berechnete Menge vorhandenen Bromwasserstoffs geringen Überschuß an Ammoniak versetzt. Der Überschuß an Ammoniak bei der ersten Fällung sollte dazu dienen, wirklich den ganzen Bromwasserstoff als Ammoniumbromid erfassen zu können. Der entstandene Niederschlag wurde über eine mit Trockeneis gekühlte Umkehrfritte filtriert, und die durchgelaufene Lösung wieder mit Hilfe eines flüssigen Luft-Bades eingefroren. Daraufhin wurde der Rest an eingesetztem Ammoniak einkondensiert, wieder bei -78°C aufgetaut und der zweite Niederschlag wieder von der Lösung abfiltriert. Da die Fritte schon nach der ersten Filtration teilweise verstopft war, dauerte die zweite Filtration ungewöhnlich lange.

Die Bromwerte der auf diesem Wege gewonnenen Endprodukte weisen zwar auf einen erhöhten Wert an NH_4SBr hin, bestehen jedoch keineswegs aus dem reinen Ammoniumsalz einer thio-unterschwefelsäure. (Versuche 38 und 39)

Bei zwei weiteren Versuchen, die, wie eben beschrieben, durchgeführt wurden, zeigte wiederum der Bromwert des zweiten Niederschlages einen geringeren Wert, als der beim ersten Niederschlag bestimmte. Es wurden lediglich für die beiden Fällungen stöchiometrische Mengen an Ammoniak eingesetzt und nicht für die Bildung des ersten Niederschlages ein Ammoniaküberschuß angewendet. Auch hier lagen die Bromwerte der beiden Niederschläge zwar verschieden, zeigen aber keine quantitative Trennungsmöglichkeit von Ammoniumbromid und dem Ammoniumsalz einer thio-

unterbromigen Säure an. (Versuche 40 und 41)

In den letzten Versuchen wurde nach der Thiolyse von Brom zuerst trocknes Triäthylamin aufkondensiert und das feste gefrorene Reaktionsgemisch bei -78°C aufgetaut. Es entstand im Gegensatz zur direkten Umsetzung mit Ammoniak diesmal ein flockiger, sich nicht absetzender Niederschlag unter Aufhellung der dunklen Reaktionsmischung nach gelb. Auf diesen voluminösen Niederschlag wurden nun wieder mit Hilfe von flüssiger Luft zuerst 50 % der berechneten Menge Ammoniak einkondensiert, bei tiefer Temperatur aufgetaut und unter Kühlung filtriert. Ebenso wurde mit der restlichen Menge Ammoniak verfahren. Man erhielt in beiden Fällen feine, sich sofort absetzende Niederschläge, die, getrocknet, Bromwerte ergaben, die, weder auf Ammoniumbromid noch auf das Salz einer thio-unterbromigen Säure berechnet, zufriedenstellende Analyseergebnisse zeigten. (Versuche 42 und 43)

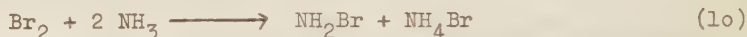
Bei allen diesen Versuchen muß man bedenken, daß eine zweimalige Filtration über dieselbe Umkehrfritte nur äußerst schwer zu bewerkstelligen ist. Es ergeben sich wohl - auf den ersten und zweiten Niederschlag berechnet - unterschiedliche Bromwerte, doch muß bei der langen Dauer der zweiten Filtration schon mit eintretenden Zersetzungen gerechnet werden.

Die Möglichkeit, auf diese Weise das reine Ammoniumsalz einer thio-unterbromigen Säure zu gewinnen, ist jedoch keineswegs ausgeschlossen.

III. Thiolyse von Bromamin

1. Allgemeines

Nach einer Versuchsbeschreibung von W. MOLDENHAUER und M. BURGER ⁹⁾ ist es möglich, durch Vermischen ätherischer Lösungen von Brom und Ammoniak oder durch Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Bromlösung bei Eisbadtemperatur Bromamin zu erhalten. Bei dieser Umsetzung fällt unlösliches Ammoniumbromid aus, während das Bromamin in Äther mit gelber Farbe gelöst bleibt. Die Gleichung hierfür lautet:



Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bildet sich unter Bromausscheidung und Stickstoffentwicklung reines Ammoniumbromid. Die Autoren schreiben hierüber wörtlich:

"Das Bromamin besitzt eine ausgesprochene Neigung, das direkt an den Stickstoff gebundene Bromatom abzustößen und in die weitere Sphäre der ionogenen Bindung zu drängen, sobald es Gelegenheit hat, unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in Ammoniumion überzugehen."

Damit schien auch eine Möglichkeit gegeben zu sein, an Bromamin Schwefelwasserstoff anzulagern, d.h. Bromamin zu thiolysieren.

Die Bromamindarstellung bildete bei allen folgenden Versuchen die Zwischenstufe für die Darstellung eines Salzes der Formel NH_4SBr ; es wurde lediglich die ätherische Bromaminlösung mit der entsprechenden Menge Schwefelwasserstoff versetzt. Damit war ein einfacher Weg gegeben, das Ammoniumsalz einer thio- unterbromigen Säure rein und nicht - wie in den meisten vorhergehenden Versuchen beschrieben - im Gemisch mit dem als Nebenprodukt anfallenden Ammoniumbromid zu gewinnen. Die Gleichung hierfür lautet:



Es ergab sich die Möglichkeit, das mit-auftretende Ammoniumbromid aus der ätherischen Lösung vor der Hinzugabe von Schwefelwasserstoff durch Filtration zu entfernen.

Allgemein bedeutet die Thiolyse von Bromamin nur eine Umkehrung der schon besprochenen Thiolyse von Brom mit anschließender Neutralisation durch Ammoniak (Gleichung 9).

2. Thiolyse von Bromamin bei Normaldruck

Da alle über Bromamin verlaufenden Umsetzungen in ätherischer Lösung ausgeführt werden müssen, können nur möglichst frische ätherische Bromlösungen verwendet werden, da schon nach kurzer Zeit, oft innerhalb einer Stunde schon, eine Zersetzung der ätherischen Bromlösung - an dem Umschlagen der roten Bromfarbe nach gelb zu erkennen - eintritt. Weiterhin ist es nicht möglich, mit konzentrierten Lösungen von Brom in Äther zu arbeiten, da sonst Ausscheidungen kristallisierter Anlagerungsprodukte von Brom an Äther auftreten, für die bei verschiedenen Konzentrationen an Brom auch verschiedene Zusammensetzungen angegeben werden.

Weiterhin hat sich bei den in dieser Arbeit nicht erwähnten Vorversuchen gezeigt, daß titrierte Lösungen von Ammoniak in Äther (Ammoniak ist in Äther nur sehr schwer löslich) keine quantitative Umsetzung der vorgelegten ätherischen Bromlösung gewährleisten, da die Reaktionslösung immer noch die Bromfarbe zeigt. Dies stellt wiederum einen Beweis für den mit der Zeit außerordentlich schnell abnehmenden Titer von Gaslösungen dar. Man muß auf alle Fälle darauf achten, daß beim Versetzen der ätherischen Bromlösung mit Ammoniak die Farbe der Reaktionsmischung in ein helles Gelb umschlägt; in allen anderen Fällen ist immer noch Brom im Überschuß vorhanden. Das Ende der Umsetzung zwischen Brom und Ammoniak ist einerseits an dem Auftreten der hellgelben Farbe (Bromamin) der Lösung zu erkennen, andererseits zeigt aber auch das Warmwerden des, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeidenden, aufgesetzten Calciumchloridrohres einen Überschuß von eingesetztem Ammoniak an.

Ein erster Versuch galt der Löslichkeitsbestimmung von elementarem Brom in Äther. Bei diesem Versuch wurde Brom unter Kühlung zu Äther hinzugetropft und beim ersten Ausscheiden einer kristallisierten Verbindung die noch überstehende Lösung abgegossen und auf Brom titriert (Versuch 44).

Ein weiterer Versuch sollte über die Verhältnisse bei einem auf die vorhandene Menge Bromamin im Überschuß eingesetzten Schwefelwasserstoffs Aufschluß geben. Bei Schwefelwasserstoffüberschuß entsteht eine gelbe plastische Masse, die quantitativ sehr schwer zu untersuchen ist und sicherlich zum größten Teil aus plastischem Schwefel besteht. (Versuch 45) Dies dürfte wahrscheinlich dem Zerfall der Ammoniumpolysulfide entsprechen, die bei der Zersetzung Schwefelwasserstoff, Ammoniak und elementaren Schwefel bilden.

Beim Hinzugeben einer titrierten ätherischen Schwefelwasserstofflösung erhält man einen Niederschlag, der sowohl Brom wie auch Stickstoff und Schwefel enthält.

In diesem Falle wurde in eine ätherische Bromlösung Ammoniakgas unter Schütteln bei Eisbadtemperatur bis zum Auftreten der hellgelben Farbe der Bromaminlösung eingeleitet. Die vom mitgebildeten Ammoniumbromid abfiltrierte Bromaminlösung wurde anschließend bei -50°C mit einer titrierten ätherischen Schwefelwasserstofflösung versetzt und der entstandene gelbe Niederschlag unter Kühlung filtriert und trocken gesaugt. Der Niederschlag roch etwas nach Ammoniak und gab - auf Zimmertemperatur gebracht - mit Silbernitrat noch eine schwarze Fällung. Die Analyse ergab einen zu hohen Bromwert, jedoch lag der Wert für Schwefel schon in diesem ersten Versuch über Bromamin bei rund 17 %, also auf alle Fälle über den für ein Gemisch aus NH_4Br und NH_4SBr zu erwartenden Wert von 14 %. (Versuch 46)

3. Durchführung der Thiolyse von Bromamin im Hochvakuum

Alle Versuche wurden in einer Apparatur, wie in Abbildung 1 dargestellt, ausgeführt. Bemerkenswert ist, daß bei der Herstellung ätherischer Bromlösungen im Hochvakuum - soweit sie im Rahmen dieser Arbeit beschrieben wurden - niemals Anlagerungsprodukte von Brom an Äther aufgetreten sind.

Bei den meisten Versuchen mußte während des Kondensierens des eingesetzten Schwefelwasserstoffs zwischendurch kurz abgepumpt werden; wahrscheinlich ist das Entstehen eines geringen

Druckes auf den schon von W. MOLDENHAUER und M. BURGER erwähnten teilweisen Zerfall des als Zwischenprodukt anfallenden Bromamins in elementaren Stickstoff und Ammoniumbromid zurückzuführen.

Der verwendete Äther muß vollkommen trocken sein; es empfiehlt sich daher, einen schon mit Hilfe von Natrium vorgetrockneten Äther über Lithiumalanat direkt in die Apparatur einzudestillieren.

Bei den ersten Versuchen wurde auf eine nicht abgemessene Menge Äther, die in die Reaktionsfalle eindestilliert worden war, eine gewogene Menge Brom aufkondensiert. Nach dem Auftauen bei Zimmertemperatur bildete sich eine klare rote Bromlösung, die, abermals mit flüssiger Luft eingefroren, mit der entsprechenden Menge Ammoniak versetzt wurde. Beim Ersetzen der zur Kondensation verwendeten flüssigen Luft durch ein Bad von -40°C und schließlich durch Eiswasser, bildete sich langsam eine gelbe Lösung unter Abscheidung eines weißen Niederschlages; dieser Niederschlag, mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert, gab bei der späteren Untersuchung - mit Wasser versetzt - eine klare Lösung, was auf das Vorliegen von reinem Ammoniumbromid schließen läßt. Auf die durchfiltrierte, alle Farben spiegelnde feste Bromaminlösung wurde die berechnete Menge Schwefelwasserstoff aufkondensiert. Es entstand ein hellgelber Niederschlag. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf Zimmertemperatur gebracht, eingedampft und das hinterbliebene hellgelbe Produkt qualitativ und auf Brom auch quantitativ untersucht. Der noch feuchte Niederschlag zeigte, mit Kaliumjodid und Stärke versetzt, eine Blaufärbung, Sulfidgruppen waren nicht nachweisbar. Quantitativ ließ sich diese Jodausscheidung nicht festhalten: der Thiosulfatverbrauch war außerordentlich gering. Es mußte sich um Spuren von Schwefelbromiden gehandelt haben, denn Schwefelhalogenide rufen eine Jod/Stärke-reaktion herbei, die aber keine quantitative Bestimmung des Schwefelhalogenids gewährleistet. Die Überlegung, daß es sich bei einer Verbindung der Formel NH_4SBr auch um ein Schwefelhalogenid handeln könne, mußte wieder verworfen werden, da bei den späteren Versuchen nie mehr eine Jod/Stärke-Reaktion auftrat. Die quantitative Untersuchung ergab einen Bromwert von

rund 56 % (Versuch 47).

Ein zweiter Versuch diente lediglich der qualitativen Untersuchung des über Bromamin gewonnenen Niederschlages. Auch hier wurde nach dem Abfiltrieren des bei der Bromamindarstellung als Nebenprodukt anfallenden Ammoniumbromids die stöchiometrische Menge Schwefelwasserstoff einkondensiert. Bei diesem Versuch erfolgte das Auftauen des Bromamin/Schwefelwasserstoff-Gemisches bei -60°C ; die hierbei entstandene Suspension wurde mit Hilfe von flüssiger Luft über die gekühlte Umkehrfritte im Vakuum filtriert. Der noch ätherfeuchte, hellgelbe Niederschlag zeigte, mit Wasser versetzt, eine deutliche, allmähliche Trübung durch Bildung von elementarem Schwefel; außerdem ergab der noch kalte Niederschlag mit Silbernitrat eine Schwarzfärbung durch ausfallendes Silbersulfid. Der auf Raumtemperatur gebrachte Niederschlag zeigte mit Wasser eine sofort auftretende Schwefelausscheidung, mit Silbernitrat eine Bildung von Silberbromid ohne Silbersulfidbildung. (Versuch 48)

Ein weiterer Versuch zeigte nach dem Aufkondensieren der Ammoniakmenge auf die vorgelegte ätherische Bromlösung wohl eine Ammoniumbromidbildung, die hellgelbe Farbe der Bromaminlösung trat aber nicht auf. Trotzdem wurde die berechnete Menge Schwefelwasserstoff einkondensiert und der wiederum durch Filtration gewonnene Niederschlag untersucht. Die schon besprochene Silbersulfidreaktion war positiv, der Wert für Brom im getrockneten Niederschlag lag aber bei 68 %. (Versuch 49)

Daß eine auf die eingesetzten Mengen der Ausgangssubstanzen berechnete quantitative Durchführung der Thiolyse von Bromamin selbst im Hochvakuum nicht möglich ist, zeigt der Versuch 50.

Bei zwei weiteren Versuchen wurde der durch Filtration gewonnene Niederschlag nur auf den Bromgehalt, der andere durch Eindampfen der Suspension erhaltene Niederschlag nur auf den Schwefelgehalt untersucht (Versuche 51 und 52).

Drei, über Bromamin und Schwefelwasserstoff gewonnene Niederschläge wurden nur quantitativ untersucht; die Werte für Brom, Schwefel und Stickstoff zeigen durchaus das Vorliegen eines

Ammoniumsalzes einer thio-unterbromigen Säure an (Versuche 53, 54 und 55)

Ein vorletzter Versuch, bei dem der entstandene Niederschlag durch Filtration gewonnen wurde, zeigte, kalt mit Wasser versetzt, wiederum eine allmähliche Ausscheidung von elementarem Schwefel; quantitativ ergab der trockne, nur auf Brom untersuchte Niederschlag einen Wert von 61,5 %. (Versuch 56)

Der letzte auf diesem Weg, wieder durch Filtration gewonnene Niederschlag zeigte, qualitativ untersucht, eine eindeutige langsame Schwefelabscheidung in Wasser; auch die Reaktion mit Silbernitrat ergab eine Fällung von schwarzem Silbersulfid. Die quantitative Analyse des trocknen Niederschlages zeigte hier die theoretisch zu erwartenden Werte für das Vorliegen einer Verbindung der Formel NH_4SBr . (Versuch 57)

Allgemein ist zur Thiolyse von Bromamin folgendes zu sagen: Für die qualitative Untersuchung des gewonnenen Niederschlages ist es unbedingt erforderlich, daß dieser Niederschlag durch Filtration bei mindestens - 60°C von der Ätherlösung abgetrennt wird; ein Abdestillieren des Äthers ruft schon bei einer Temperatur von ungefähr - 30°C eine weitgehende Zersetzung des Ammoniumsalzes der thio-unterbromigen Säure in Schwefel und Ammoniumbromid hervor. Da aber schon das als Nebenprodukt anfallende Ammoniumbromid abfiltriert werden muß, dauert die zweite Filtration über die Umkehrfritte oft sehr lange. Dies bedeutet, daß das bei der zweiten Filtration gewonnene Endprodukt auch schon eine teilweise Zersetzung zeigt.

Für die quantitative Untersuchung des gewonnenen Niederschlages ist es - im Gegensatz zu den früher schon besprochenen Umsetzungen - unbedeutend, ob man den als Lösungsmittel verwendeten Äther durch Filtration oder durch Abdampfen entfernt. Der als Zersetzungsprodukt des Ammoniumsalzes einer thio-unterbromigen Säure auftretende elementare Schwefel zeigt in Äther eine viel geringere Löslichkeit als in den bei fast allen früheren Versuchen verwendeten Lösungsmittel Chloroform. Die Gefahr, daß der schon vorhandene elementare Schwefel durch den Äther ausgewaschen wird, ist also viel geringer. Nach Lite-

raturangaben beträgt die Löslichkeit von Schwefel in Äther im Vergleich zur Löslichkeit in Chloroform (jeweils bei 0° und bei 16°C gemessen) nur den 10. Teil.

IV. Eigenschaften der thio-unterbromigen Säure

Vergleicht man die gefundenen Eigenschaften und das Verhalten der bei der Thiolyse von elementarem Brom nach den bisher beschriebenen Verfahren erhaltenen Reaktionsprodukte mit den theoretisch für die hypothetische Verbindung HSB₂ zu erwartenden, dann ergibt sich folgendes Bild:

Von einer thio-unterbromigen Säure wird man erwarten müssen, daß sie, sowohl in freier Form als auch in Form ihrer Salze sehr unbeständig ist. Wenn sie bei der Thiolyse von Brom nach



neben HBr auftritt, dann wird dem Schwefel in dieser Säure eine negative Teilladung und dem Brom eine positive Teilladung zukommen. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß die thio-unterbromige Säure ein großes Bestreben haben wird, durch einen zur Selbstzersetzung der entsprechenden Sauerstoffverbindung HOBr analogen Zerfall in elementaren Schwefel und Bromwasserstoff stabile Produkte zu bilden. Das gleiche gilt selbstverständlich für ihre Salze, die leicht in Bromid und elementaren Schwefel zerfallen werden.

Da im Falle der Salze sowohl die gewünschte Verbindung als auch ihre Zerfallsprodukte nicht flüchtig sind, wird eine quantitative Analyse vor und nach dem Zerfall gleiche Werte ergeben müssen. Daraus folgt, daß neben der quantitativen Analyse hauptsächlich qualitative Reaktionen zur Entscheidung darüber herangezogen werden müssen, ob das primäre Produkt noch als solches oder bereits in Form seiner Zersetzungsprodukte vorliegt.

In Salzen der thio-unterbromigen Säure liegt gebundener, negativ geladener Schwefel vor: sie müssen also in Wasser löslich sein. Aus der Lösung muß dann - bedingt durch den Zerfall - elementarer Schwefel ausfallen. In der unzersetzten Verbindung, der frischen Lösung also, sollten sich mit Ag-Ionen der negative Schwefel als Silbersulfid nachweisen lassen. Ein weiteres Kriterium für das Vorliegen der unzersetzten Verbindung sollte nach Arbeiten von E.A. DIXON und J. TAYLOR ⁵⁾ die Reaktion mit Kaliumcyanid sein, die mit dem

labil gebundenem Schwefel nach



Rhodanid bildet.

Die angeführten Reaktionen dürften mit dem bereits zerfallenen Salz, einem äquimolekularem Gemisch von Bromid und elementarem Schwefel also, nicht ablaufen. Es dürfte sich nicht mehr ganz in Wasser lösen, weil der elementare Schwefel dabei sofort ungelöst zurückbleiben müßte. Die Umsetzung mit Silbernitrat dürfte nicht mehr zu Silbersulfid, sondern nur noch zu Silberbromid führen. Genauso könnte sich bei der Umsetzung mit Cyanid-Lösungen in der Kälte kein Rhodanid mehr bilden.

Die mit den auf verschiedene Weise erhaltenen Reaktionsprodukten angestellten Untersuchungen haben nun eindeutig gezeigt, daß es bei geeigneter Versuchsführung gelingt, freie thio-unterbromige Säure darzustellen und anschließend in ihr Ammoniumsalz zu überführen. Damit ist es gelungen, den ersten Vertreter der bisher noch unbekannten thio-unterhalogenigen Säuren darzustellen.

Die Existenz der instabilen freien Säure sowohl als auch des thermisch ebenso unbeständigen Ammoniumsalzes konnten abgegrenzt werden. Das Studium des Verhaltens der neuen Säure hat ergeben, daß sie in der Tat alle die Eigenschaften zeigt, die auf Grund theoretischer Überlegungen zu erwarten waren.

Das Salz löst sich, wenn es sofort nach seiner Darstellung bei tiefen Temperaturen untersucht wird, kurzzeitig in Wasser auf. Solche Lösungen scheiden rasch größere Mengen an zunächst feinstverteiltem Schwefel aus, der sich dann schließlich zu größeren Aggregaten zusammenlagert. Der frische, noch kalte Niederschlag von NH_4SBr reagiert mit Silbernitratlösungen sofort unter Bildung von Silbersulfid, mit Kaliumrhodanidlösung unter Bildung von Rhodanid. Wird der Niederschlag aber auf Zimmertemperatur erwärmt, dann wandelt er sich dabei in ein Gemisch von Ammoniumbromid und Schwefel um. Dieses Gemisch ist nicht mehr klar wasserlöslich; genauso wenig gibt es die Reaktionen mit Silbernitrat und Rhodanid.

Aus diesen Beobachtungen folgt zwangsläufig, daß bei der Thiolyse von Brom zunächst neben Bromwasserstoff thio-unterbromige Säure entsteht, daß diese beiden Säuren mit Ammoniak in ihre Ammoniumsalze verwandelt werden können und daß das Salz der thio-unterbromigen Säure sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur zersetzt unter Bildung von elementaren Schwefel und Bromid.

Die Thiolyse von Bromamin gemäß Gleichung (13)



führt direkt zum Ammoniumsalz der thio-unterbromigen Säure. Dieses über Bromamin gewonnene Ammoniumsalz zeigt selbstverständlich dieselbe thermische Instabilität wie das nach Gleichung (7) dargestellte Produkt.

C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Thiolyse von Brom

1. Durchführung der Thiolyse von Brom im Hochvakuum

Versuch 1

Zweck:

Eichung des zur Gasabmessung bestimmten Apparaturteiles.

Durchführung:

Über Lithiumalanat getrockneter Äther wurde aus einem kleinen Kolben in die Apparatur bis zu einem festgelegten Manometerstand eindestilliert. Der zu bestimmende Teil der Apparatur wurde mit Hilfe eines Hahnes verschlossen. Nach Abpumpen des überschüssigen Äthers und Herstellen des Hochvakuums wurde der eingespernte Äther in ein vorher genau gewogenes Gefäß eindestilliert und, auf Raumtemperatur gebracht, gewogen.

Menge des Äthers: 745,2 mg Äther

Manometerstand: 49,85 cm

20,75 cm

29,10 cm = 0,382 Atmosphären

Absolute Temperatur: 295°C

Das zu bestimmende Volumen errechnet sich nach der Formel

$$v = \frac{\text{mg Äther} \times 0,082 \times \text{abs. Temperatur}}{M_{\text{Äther}} \times \text{Atmosphären}}$$

Die in die Gleichung eingesetzten Werte ergeben einen Rauminhalt von rund 635 cm³. Diese Zahl, in obige Gleichung eingesetzt, ermöglicht es dann, den für eine bestimmte Gasmenge resultierenden Druck zu errechnen.

a) Umsetzung unter Vorlage von Brom

Versuch 2

Zweck:

Darstellung eines Salzgemisches der Zusammensetzung NH₄Br/NH₄SBr.

Durchführung:

Auf 11,4 mg Brom (diese Menge wurde zuerst in ein Flüssigkeits-Volumenmeßröhrchen eingeführt und außerdem noch gewogen) wurden rund 25 bis 30 cm³ Chloroform direkt über frisches Phosphor-pentoxyd aus einem kleinen Kolben in die Apparatur eindestilliert und auf die Brommenge aufkondensiert, abschließend die dem Brom entsprechende Menge Schwefelwasserstoff von 254 mg H₂S (als Gas abgemessen). Nach dem Auftauen der Reaktionsmischung mit Hilfe eines Bades von - 60°C wurde die der Schwefelwasserstoffmenge entsprechende Menge an Ammoniak von 154 mg NH₃ aufkondensiert (die Molgewichte von H₂S und NH₃ stehen im Verhältnis 2 : 1, so daß nach Gleichung (7) und (9) ein Molverhältnis von 2 : 2, d.h. gleiche Gewichtsmengen von H₂S und NH₃ resultieren) und wieder bei - 60°C aufgetaut und zur Reaktion gebracht. Der nach dem Auftauen sich bildende und über eine Umkehrfritte filtrierte Niederschlag zeigte folgende Analysenwerte:

Brom 73 %, Schwefel 10 %, Stickstoff 12,1 %. (Theorie: Brom 70 %, Schwefel 14 %, Stickstoff 12,3 %).

Ergebnis:

Der Wert für Schwefel liegt schon bei dem ersten im Hochvakuum ausgeführten Versuch nahe dem theoretisch zu erwartenden Wert von 14 %.

Versuch 3

Zweck:

qualitative Untersuchung auf das Vorliegen einer Verbindung der Formel NH₄SBr.

Durchführung:

Der Niederschlag wurde, wie in Versuch 2 beschrieben, dargestellt und, noch chloroformfeucht, auf seine qualitativen Reaktionen untersucht. Der Niederschlag zeigte mit Wasser in der Kälte eine allmähliche Trübung durch Ausscheiden von Schwefel. Der chloroformfeuchte Niederschlag wurde daraufhin mit kaltem Alkohol ausgeschüttelt, dieser abdekantiert und

mit Wasser versetzt; es trat wieder eine allmähliche milchige Trübung auf. Außerdem zeigte der kalte Niederschlag, mit Silbernitrat versetzt, eine tiefschwarze Fällung, während der Niederschlag im Gemisch mit Wasser mit Silbernitrat nur noch eine graue Trübung ergab.

Ergebnis:

Die qualitativen Reaktionen lassen eindeutig auf gebundenen Schwefel und auf eine Sulfidgruppierung schließen, was im Falle eines Salzes der thio-unterbromigen Säure auch zu erwarten wäre.

b) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff

α) Versuch 4

Zweck:

Darstellung eines Salzgemisches der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_4\text{SBr}$ mit anschließender qualitativer wie quantitativer Untersuchung.

Durchführung:

In diesem Falle wurden zuerst 194 mg Schwefelwasserstoff einkondensiert, mit etwas Lösungsmittel (ca. 5 cm^3) überschichtet, darauf 9140 mg Brom einkondensiert und mit der Hauptmenge des Lösungsmittels abgedeckt (das Chloroform wurde in allen Fällen direkt über frisches Phosphorpentoxyd in die Apparatur eindestilliert). Die Umsetzung mit Ammoniak erfolgte weiter wie in Versuch 2 beschrieben. Der gebildete Niederschlag ließ sich diesesmal gut über eine mit Trockeneis gekühlte Fritte abfiltrieren. Der kalte Niederschlag zeigte mit Wasser wiederum eine allmählich einsetzende Trübung, die Schwarzfärbung mit Silbernitrat war aber auch bei dem auf Zimmertemperatur erwärmten Niederschlag festzustellen (vermutlich Ammoniumsulfid). Vier Stunden am Hochvakuum getrocknet, zeigte der Niederschlag folgende Analysenwerte:

Brom 71,5 %, Schwefel 12 % und Stickstoff 12,1 %.

Ergebnis:

Der hierdurch gewonnene Niederschlag zeigt, im Vergleich zu den anderen Umsetzungen, die besten Analysenwerte.

Versuch 5

Zweck:

Darstellung eines Salzgemisches der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_4\text{SBr}$.

Durchführung:

Es wurden rund 184 mg Schwefelwasserstoff in die Reaktionsfalle einkondensiert, mit ca. 5 cm^3 Chloroform überschichtet und mit 865 mg Brom und 15 cm^3 Chloroform abgedeckt. Beim Auftauen bei ungefähr -60°C färbte sich die Reaktionslösung dunkelbraun. Auf diese Lösung wurde die berechnete Menge Ammoniak (mit der Schwefelwasserstoffmenge identisch) aufkondensiert und wieder mit Hilfe eines Bades von -60°C aufgetaut. Der hierbei gebildete Niederschlag, über eine mit Trockeneis gekühlte Fritte filtriert, ergab, noch feucht und kalt in Wasser geworfen, anfangs eine gelbe Trübung, die mit der Zeit milchig weiß wurde. Mit Silbernitrat zeigte sich eine deutliche Schwarzfärbung. Der Niederschlag, zuerst in Wasser gelöst und dann mit Silbernitrat versetzt, gab nur eine Braunfärbung; der auf Zimmertemperatur gebrachte Niederschlag zeigte mit Silbernitrat überhaupt keine Fällung von Silbersulfid. Der getrocknete Niederschlag, nur auf Brom untersucht, zeigte einen etwas zu hohen Bromwert (ca. 74 % Brom).

Die durchfiltrierte Lösung enthielt kein freies Brom, jedoch rund 2,5 mg Schwefelwasserstoff und 64 mg elementaren Schwefel; die Reaktion mit Methylorange war neutral.

Ergebnis:

Bei diesem Versuch ist mit einer Bildung des Ammoniumsalzes einer thio-unterbromigen Säure zu rechnen.

Versuch 6

Zweck:

Wie in Versuch 2 angegeben.

Durchführung:

Die Durchführung erfolgte wie in Versuch 2 angegeben, eingesetzt wurden 955 mg Brom, 203 mg Schwefelwasserstoff und 233 mg Ammoniak. Die qualitativen Reaktionen des gebildeten Niederschlages waren undeutlich, der Bromwert des trockenen Niederschlages lag zu hoch (ca. 75 %).

Ergebnis:

In diesem Falle läßt sich nicht eindeutig auf das Vorliegen eines thio-unterbromigen Salzes schließen.

β) Versuch 7

Zweck:

Gewinnung des gewünschten Salzgemisches durch Eindampfen der Lösung.

Durchführung:

Auf eine einkondensierte Menge von 142 mg Schwefelwasserstoff wurden rund 668 mg Brom direkt aufkondensiert und mit Chloroform abgedeckt. Nach dem Auftauen wurde die berechnete Menge Ammoniak - 142 mg - aufkondensiert und wiederum die Reaktionsmischung aufgetaut. Die Umsetzung erfolgte wie üblich, nur wurde in diesem Falle versucht, das Lösungsmittel in eine mit Hilfe von flüssiger Luft gekühlte Falle überzudestillieren. Die Operation erfolgte bei -20°C . Der immer noch feuchte Niederschlag zeigte, in Wasser gegeben, kaum eine allmählich einsetzende Trübung durch elementaren Schwefel, gab aber, in der Kälte mit Silbernitrat versetzt, eine deutliche Fällung von Silbersulfid, in der Wärme dagegen nur eine bräunliche Trübung.

Analyse des im Hochvakuum getrockneten Niederschlages:
Brom 70 %, Schwefel ca. 16 %, Stickstoff 11,4 %.

Ergebnis:

Die Analysenwerte entsprechen ungefähr den theoretisch zu erwartenden Werten; der Schwefelgehalt liegt allerdings etwas hoch.

Versuch 8

Zweck:

Wie in Versuch 7 beschrieben.

Durchführung:

179 mg Schwefelwasserstoff, mit etwas Chloroform abgedeckt und mit 842 mg festem Brom und der Hauptmenge des Lösungsmittels versetzt, ergaben nach Ammoniakhinzugabe einen gelben Niederschlag, der durch Eindampfen der Suspension bei -30°C gewonnen wurde. Der chloroformfeuchte kalte Niederschlag zeigte, rein wie mit Wasser vermischt, immer eine Fällung von schwarzem Silbersulfid.

Analyse des im Hochvakuum getrockneten Niederschlages:
Brom 69 %, Schwefel ca. 17 %, Stickstoff 12,1 %.

Ergebnis:

Auch hier liegt, wie in Versuch 7 ausgeführt, der Wert für Schwefel zu hoch.

Versuch 9

Zweck:

Wie in Versuch 7 beschrieben.

Durchführung:

163 mg Schwefelwasserstoff und 765 mg Brom wurden wie üblich zur Umsetzung gebracht, Lösungsmittel war wiederum Chloroform. Nach dem Auftauen bei -60°C wurden 163 mg Ammoniak hinzugegeben und bei -30°C das Lösungsmittel abgezogen. Der noch chloroformfeuchte gelbe Niederschlag enthielt noch Schwefelwasserstoff im Überschuß, zeigte aber eine in Wasser deutlich zu erkennende Trübung von ausfallenden Schwefel.

Analyse des im Hochvakuum getrockneten Niederschlages:
Brom 71,5 %, Schwefel 13,2 % und Stickstoff 13,7 %.

Ergebnis:

Die Analysenwerte liegen verhältnismäßig gut.

Versuch 10

Zweck:

Darstellung eines Salzgemisches der Formel $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_4\text{SBr}$ bei tieferer Temperatur durch Verwenden von Methylenchlorid als Lösungsmittel.

Durchführung:

132 mg Schwefelwasserstoff, etwas Methylenchlorid, 619 mg Brom und weiteres Methylenchlorid wurden nacheinander in die mit flüssiger Luft gekühlte Reaktionsfalle einkondensiert. Jetzt wurden die eingefrorenen Reaktionspartner bei -78°C zur Umsetzung gebracht und nach der beendeten Thiolyse abermals eingefroren. Nach dem Aufkondensieren von 132 mg Ammoniak wurde wiederum bei -78°C aufgetaut und der gelbe Niederschlag über eine mit Trockeneis gekühlte Umkehrfritte filtriert. Der kalt aus der Fritte genommene Niederschlag zeigte, mit Wasser versetzt eine allmählich einsetzende Trübung durch ausfallenden Schwefel, mit Silbernitrat eine Fällung von Silbersulfid.

Analyse des im Hochvakuum getrockneten Niederschlages:
Brom 73 %, Schwefel 9,8 % und Stickstoff 12,7 %.

Ergebnis:

Der Bromwert liegt zu hoch, der Schwefelwert zu niedrig.

Versuch 11

Zweck:

Wie in Versuch 10 beschrieben.

Durchführung:

Die Durchführung erfolgte wie in Versuch 10 beschrieben. Zur Umsetzung gelangten 151 mg Schwefelwasserstoff und 822 mg Brom. Die qualitativen Analyseergebnisse waren sowohl mit Wasser als auch mit Silbernitrat positiv.

Analyse des im Hochvakuum getrockneten Niederschlages:
Brom 74 %, Schwefel 9,5 % und Stickstoff 12,7 %.

Ergebnis:

Das Ergebnis gleicht dem im vorhergehenden Versuch festge-

stellten Ergebnis.

Versuch 12

Zweck:

qualitative Untersuchung auf Rhodanid.

Durchführung:

208 mg Schwefelwasserstoff und 982 mg Brom wurden wie üblich zur Umsetzung gebracht. Das verwendete Lösungsmittel war auch in diesem Falle Methylenchlorid, so daß bei Temperaturen von -78°C gearbeitet werden konnte. Nach dem Versetzen der Reaktionsmischung mit 208 mg Ammoniak wurde der gebildete Niederschlag wieder über eine mit Trockeneis gekühlte Umkehrfritte filtriert und in diesem Falle nur qualitativ untersucht. Der noch kalte Niederschlag muß auf eine feste gefrorene Kaliumcyanidlösung geworfen und möglichst einige Stunden stehen gelassen werden. Daraufhin zeigte sich nach dem Ansäuern und Versetzen der Probe mit Eisen(III)ionen eine eindeutige Rhodanidreaktion. Der kalte Niederschlag, sofort in eine Kaliumcyanidlösung geworfen, ergab nach dem Ansäuern, mit dreiwertigem Eisen versetzt, keine Rhodanidreaktion.

Ergebnis:

Wird der Versuch genau, wie eben beschrieben, durchgeführt, dann tritt eine Rhodanidreaktion auf.

Versuch 13

Zweck:

qualitative Untersuchung auf Rhodanid.

Durchführung:

In diesem Falle gelangten 69 mg Schwefelwasserstoff, 324 mg Brom und 69 mg Ammoniak- Lösungsmittel war wiederum Methylenchlorid, wie im vorhergehenden Versuch beschrieben - zur Umsetzung. Die qualitative Untersuchung des noch kalten Niederschlages wurde wiederum so ausgeführt, daß der Niederschlag auf eine gefrorene Kaliumcyanidlösung geworfen wurde. Auch hier zeigte sich eine positiv verlaufende Rhodanidreaktion.

Elementarer Schwefel, zu gefrorener Kaliumcyanidlösung gegeben und längere Zeit stehen gelassen, ergibt nach dem Ansäuern und Versetzen mit Eisen(III)salzen keine oder zumindest nur eine äußerst schwache Färbung, die höchstensfalls zwischen orange und rosa liegt und sich nach kurzer Zeit wieder entfärbt.

Ergebnis:

Die Rhodanidreaktion verlief auch hier positiv.

Versuch 14

Zweck:

Qualitativ untersuchter Blindversuch auf eventuell mit-entstehendes Ammoniumsulfid.

Durchführung:

Bei diesem Versuch wurden stöchiometrische Mengen Schwefelwasserstoff und Ammoniak in Methylenchlorid zur Umsetzung gebracht. Es bildete sich eine inhomogene weiße Lösung, die abfiltriert und mit Wasser versetzt, keine Hydrolysereaktion, d.h. keine allmähliche Trübung durch ausfallenden Schwefel zeigte.

Ergebnis:

Bei der Thiolyse von Brom im Hochvakuum zeigt eventuell mitgebildetes Ammoniumsulfid, mit Wasser versetzt, keine allmähliche Ausscheidung von Schwefel.

Anmerkung:

Versetzt man ein zuerst gebildetes Ammoniumsulfid mit der entsprechenden Menge Brom, so bleibt, da das Ammoniumsulfid in Methylenchlorid unlöslich ist, die Mischung inhomogen, wird aber nach einiger Zeit schwarz-braun. Das getrocknete Produkt ergab keine verwertbaren Analysenergebnisse.

2. Durchführung der Thiolyse von Brom im Hochvakuum unter gleichzeitigem Entfernen von Bromwasserstoff.

a) Umsetzung unter Vorlage von Brom

Verwendetes Lösungsmittel Chloroform

Versuch 15

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff.

Durchführung:

Auf ca. 1082 mg Brom wurde Chloroform und dann die berechnete Menge Schwefelwasserstoff (230 mg H_2S) aufkondensiert. Erst nach dem Auftauen der Reaktionsmischung erfolgte das Absaugen des Bromwasserstoffs. Während ca. 10 Minuten ließen sich bei laufender Quecksilberpumpe rund $\frac{2}{3}$ der vorausberechneten Menge an Bromwasserstoff in einer Kühlfalle auffangen. Jetzt wurde, im Vergleich zu den übrigen Versuchen, nur die Hälfte Ammoniak (115 mg) auf die verbleibende Lösung aufkondensiert und der sich bildende Niederschlag durch Filtration gewonnen. Der Niederschlag ergab, nur auf Brom untersucht, einen zu hohen Wert (ca. 76 % Brom). (Theorie: Brom 61,5 %)

Ergebnis:

Das Abziehen von Bromwasserstoff gelang in diesem ersten Versuch nicht einwandfrei.

Versuch 16

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff.

Durchführung:

Die Umsetzung mit rund 1251 mg Brom, 266 mg Schwefelwasserstoff und 133 mg Ammoniak erfolgte, wie in Versuch 15 beschrieben (Lösungsmittelmenge ca. 90 cm^3).

Ergebnis:

Der Wert für den abgezogenen Bromwasserstoff liegt in diesem

Falle zwar sehr hoch, fällt aber doch in die Nähe der theoretisch zu erwartenden Menge (rund 700 mg HBr) (Die Analyse der Festsubstanz war zu ungenau).

Versuch 17

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff.

Durchführung:

Die Umsetzung von rund 1632 mg Brom, 348 mg Schwefelwasserstoff und 174 mg Ammoniak erfolgte wie in Versuch 15 beschrieben. Die Analyse der gewonnenen Festsubstanz zeigte einen zu hohen Bromwert (ca. 74 % Brom).

Ergebnis:

Auch hier liegt der Wert für den abgezogenen Bromwasserstoff wie im vorhergehenden Versuch zu hoch (900 mg auf Brom berechnet) (Theorie: 816 mg).

b) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff

Verwendetes Lösungsmittel Chloroform

a) Versuch 18

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff während der Thiolyse.

Durchführung:

Es wurden nacheinander 312 mg Schwefelwasserstoff, ca. 10 cm³ Chloroform, 1469 mg Brom und 15 cm³ Chloroform in die Reaktionsfalle einkondensiert. Nach dem Auftauen der Reaktionsmischung bei - 60°C zeigte sich unter Dunkelfärbung der Lösung eine heftige Gasentwicklung. Die Lösung enthielt eine geringe Menge Bodensatz (wie Schlamm), der entstehende Bromwasserstoff wurde während des Auftauens, also während der Thiolyse, in einer zweiten Kühlfalle aufgefangen. Nach Aufkondensieren der berechneten Menge Ammoniak - 156 mg NH₃ - bildete sich unter Braunfärbung ein Niederschlag. Dieser Niederschlag ließ sich über eine Umkehrfritte nur schwer fil-

trieren und zeigte, mit Silbernitrat versetzt, nur eine schwer zu erkennende Fällung von schwarzem Silbersulfid. Der Wert für Brom im trocknen Niederschlag lag zu hoch (ca. 72 % Brom). Die durchfiltrierte Lösung war sauer und zeigte, mit Kaliumjodid versetzt, eine Jod/Stärke-Reaktion. Der Titrationswert des abgezogenen Bromwasserstoffs lag rund 10 % unter dem theoretisch zu erwartenden.

Ergebnis:

Vermutlich verlief die Umsetzung nicht quantitativ.

β) Versuch 19

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff während der Thiolyse.

Durchführung:

In diesem Versuch wurden zuerst 191 mg Schwefelwasserstoff auf den Boden der Reaktionsfalle einkondensiert, darauf rund 899 mg Brom und mit dem Lösungsmittel - Chloroform - abgedeckt. Jetzt wurde während des Auftauens mit einem Bad von -60°C der sich entwickelnde Bromwasserstoff abgezogen, d.h., nach Herstellen des Quecksilberpumpenvakuums in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle übergeführt. Nach Aufkondensieren von Ammoniak und Eindampfen der Lösung war der Niederschlag zuerst gelb, wurde dann aber beim Erwärmen schwarzbraun. Die Titration des Bromwasserstoffs ergab rund 470 mg HBr, also nahezu den theoretisch zu erwartenden Wert. Der trockene, jetzt hellbraune Niederschlag ergab folgende Analysenwerte:

Brom 62 bis 63 %, Schwefel ca. 20 % und Stickstoff 12,9 %.

Ergebnis:

Hiermit scheint wirklich ein Weg gegeben zu sein, das reine Salz einer thio-unterbromigen Säure durch Abziehen des bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehenden Bromwasserstoffs zu gewinnen. Außerdem zeigt sich, daß Niederschläge, die durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnen wurden, immer verhältnismäßig gute Analysenwerte zeigen. Abfiltrierte Niederschläge zeigen meist einen zu hohen Bromwert, da der als Zersetzungsprodukt auftretende oder von vorneherein schon vorlie-

gende Schwefel mit dem Lösungsmittel durchläuft.

c) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff

Verwendetes Lösungsmittel Methylenchlorid

Versuche 20 bis 27

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff während der Thiolyse unter gleichzeitiger Bestimmung des mit-übergehenden noch nicht umgesetzten Schwefelwasserstoffs.

Durchführung:

Der auf den Boden einkondensierte Schwefelwasserstoff wurde mit Methylenchlorid abgedeckt, darauf die stöchiometrische Menge Brom aufkondensiert und mit weiterem Lösungsmittel verschlossen. Die sich während der Thiolyse entwickelnden Gase wurden in vorgelegte Natronlauge übergeführt und bestimmt. Da die Mengen des verwendeten Lösungsmittels nur für die Dauer des Auftauens der einkondensierten Reaktionsmischung von Bedeutung sind, spielen sie bei guter und gleichmäßiger Kühlung während der Thiolyse auch keine Rolle und wurden deshalb in der folgenden Aufstellung nicht berücksichtigt.

Ansatz	eingesetztes Brom in mg und mMol		eingesetzter Schwefelwas- serstoff in mg	Bemerkung zur Durch- führung
	a			
20	1059	6.63	225	
21	1153	7.20	245	
22	1462	9.15	311	
23	1394	8.72	296	
24	1933	12.10	411	
25	1721	10.75	366	Rühren der Reaktions-
26	1732	10.82	367	mischung während der Thiolyse
27	1731	10.82	367	Durchleiten eines vorgekühl-
				ten trocknen Stickstoffstroms.

Ansatz	abzogener Schwefelwasserstoff in mg und mMol b		abzogener Bromwasserstoff in mg Br ₂ und mMol Br ₂		a-b	$\frac{a-b}{2}$	als Bromwasserstoff abgezogenes Brom in % der theoretisch zu erwartenden Menge
20	76	2.23	282	1.76	4.40	2.20	80
21	30	0.88	435	2.72	6.32	3.16	86
22	58	1.71	530	3.32	7.44	3.72	89
23	10	0.29	290	1.81	8.43	4.21	43
24	---	----	864	5.41			89
25	186	5.46	730	4.75	5.29	2.64	180
26	158	4.75	318	1.99	6.07	3.03	66
27	89	2.62	800	5.00	8.20	4.10	125

Ergebnis:

Auch hier zeigt sich - trotz Berücksichtigung des nicht umgesetzten Schwefelwasserstoffs - keine nach Gleichung (7) zu erwartende Bromwasserstoffmenge; sicherlich spielen durch das vorzeitige Abdestillieren von noch nicht umgesetzten Schwefelwasserstoffs, d.h. durch das jetzt nicht mehr vorliegende stöchiometrische Verhältnis von Brom und Schwefelwasserstoff in der Reaktionslösung verursachte Nebenreaktionen eine große Rolle.

Versuch 28

Zweck:

Untersuchung auf Schwefelbromidbildung.

Durchführung:

200 mg Schwefelwasserstoff wurden mit Methylenchlorid, weiter mit 940 mg Brom und abschließend mit der Hauptmenge des Lösungsmittels versetzt. Während des Auftauens der Lösung bei - 78°C ließen sich rund 225 mg Bromwasserstoff gewinnen. Die verbleibende Reaktionsmischung wurde mit einer Wasservorlage verbunden und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung zeigte am nächsten Tag die Bromfarbe und hatte weiteren Bromwasserstoff abgespalten. Anschließend wurde die Lösung eingedampft und ergab als Rückstand rote Öltröpfchen von stechendem Geruch.

Ergebnis:

Bei diesem Versuch hatten sich wahrscheinlich Schwefelbromide gebildet.

d) Umsetzung unter Vorlage von Schwefelwasserstoff

Verwendete Lösungsmittel Chloroform und Methylenchlorid

Versuch 29

Zweck:

Bestimmung der Löslichkeit von Bromwasserstoff in Methylenchlorid und Chloroform.

Durchführung:

Bromwasserstoff, durch Hinzutropfen von elementarem Brom zu siedendem Tetralin entwickelt, wurde in vorher genau bestimmten Mengen von Chloroform und Methylenchlorid eingeleitet; die dabei entstehenden Lösungen von Bromwasserstoff in den beiden vorher gut getrockneten organischen Lösungsmitteln wurden entweder mit Wasser ausgeschüttelt oder direkt in einen mit Wasser gefüllten Titrierkolben gegeben und mit eingestellter Natronlauge auf den Säuregehalt titriert.

Ergebnis:

Die bei Raumtemperatur ausgeführten Versuche ergeben bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel einen Durchschnittswert von $5,5 \text{ mg HBr/cm}^3$, bei Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel einen Durchschnittswert von $3,9 \text{ mg HBr/cm}^3$.

Anmerkung:

Die Lösungsversuche bei einer Temperatur von rund -60°C zeigten unterschiedliche Werte; dies beruht wohl darauf, daß Bromwasserstoff einen Siedepunkt von ungefähr -67°C hat, der bei Verwendung von mit Trockeneis gekühlten Trichloräthylenbädern oftmals unterschritten wurde.

Versuch 30

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff während der Thiolyse.

Durchführung:

Auf 160 mg genau auf den Fallenboden einkondensierten Schwefelwasserstoffs wurden ca. 15 cm^3 Chloroform in das Reaktionsgefäß eingeführt und auf diese Weise der Schwefelwasserstoff gut abgedeckt. Auf diese Schicht Chloroform wurden rund 5 cm^3 Methylenchlorid einkondensiert, mit der berechneten Menge von Brom (747 mg) versetzt und mit der Hauptmenge an Methylenchlorid - ca. 10 cm^3 - abgedeckt. Ein auf -92°C gebrachtes Tribad ließ nur die Brom/Methylenchloridschichten auftauen, so daß sich letztlich über festem Schwefelwasserstoff und festem Chloroform eine klare Lösung von Brom in Methylenchlorid befand. Daraufhin wurde das teilweise schon feste Tribad von -92°C durch ein anderes von -60°C ersetzt, die bislang abgeschlossene Reaktionsfalle geöffnet und während des Auftauens des Schwefelwasserstoffs, der bei diesem ersten Versuch mit einer einheitlichen Bromlösung zur Umsetzung gebracht wurde, der sich hierbei entwickelnde Bromwasserstoff in einer mit Hilfe von flüssiger Luft gekühlten Vorlage während der Thiolyse aufgefangen, anschließend in Wasser übergeführt und mit Natronlauge titriert. Die verbleibende Reaktionsmischung wurde über Nacht eingefroren, am nächsten Tag mit der berechneten Menge Ammoniak versetzt, unter Kühlung filtriert, der gewonnene Niederschlag an der Ölpumpe getrocknet und auf Brom analysiert. Die Titration der abgezogenen Menge an Bromwasserstoff ergab - auf Brom berechnet - einen Wert von rund 344 mg Br_2 ; der Wert für Brom im Niederschlag lag bei 65 %, also auf alle Fälle unter dem für ein Gemisch von NH_4Br und NH_4SBr berechneten Bromwert von rund 70 %.

Ergebnis:

Schon bei diesem ersten Versuch mit zwei verschiedenen Lösungsmitteln liegt die Bromwasserstoffausbeute bei 92 %.

Versuch 31

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff während der Thiolyse.

Durchführung:

Zur Reaktion gelangten in diesem Versuch 318 mg Schwefelwas-

serstoff und 1494 mg Brom; die Durchführung des Versuches war analog des vorhergehenden Versuches, nur war in die eigentliche Reaktionsfalle eine Fritte eingebaut worden (Abbildung 7), unterhalb der sich der Schwefelwasserstoff mit der Hauptmenge an Chloroform befand, während die Methylenchlorid- und Bromschichten auf die Fritte kondensiert waren. Beim Auftauen des Schwefelwasserstoffs wurde dieser folglich noch besonders fein verteilt. Der abgezogene Bromwasserstoff wurde diesmal in vorgelegte Natronlauge eingeleitet und die nicht verbrauchte Lauge zurücktitriert. Nachdem sich zunächst die Menge an Bromwasserstoff als zu niedrig erwies, wurde noch während weiterer 40 Minuten versucht, Bromwasserstoff abzuziehen; ein drittes Abziehen ergab keine weitere Bromwasserstoffmenge mehr; die restliche Reaktionsmischung wurde verworfen. Es ließen sich insgesamt 755 mg Brom als Bromwasserstoff abziehen.

Ergebnis:

Hier liegt der Bromwasserstoffwert etwas zu hoch.

Versuch 32

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff während der Thiolyse.

Durchführung:

Die Durchführung erfolgte wie beschrieben; verwendet wurden 221 mg Schwefelwasserstoff und 991 mg Brom; es ließen sich rund 430 mg Brom als Bromwasserstoff abziehen.

Ergebnis:

Bei diesem Versuch liegt die Ausbeute an Bromwasserstoff bei 87 %. Wahrscheinlich wurde das zuerst verwendete Kühlbad (-90°C) - um den Vorgang des Auftauens kontrollieren zu können - zu oft kurzzeitig abgenommen, so daß zumindest ein kleiner Teil des einkondensierten Schwefelwasserstoffs schon vorzeitig als reaktionsfähiges Gas vorlag.

Versuch 33

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff während der Thiolyse.

Durchführung:

236 mg Schwefelwasserstoff und 1109 mg Brom wurden in der üblichen Weise in die Reaktionsfalle einkondensiert; die Lösungsmittelmengen wurden mittels graduierter Kolben gemessen; verwendet wurden rund 10 cm^3 Chloroform und insgesamt 10 cm^3 Methylenchlorid. Der Bromwasserstoff wurde bei laufender Pumpe abgezogen und das verbleibende Reaktionsgemisch über Nacht eingefroren, am nächsten Tag mit Ammoniak versetzt, und der sich bildende gelbe Niederschlag über eine gekühlte Umkehrfritte filtriert. Um die Filtration zu beschleunigen, wurde die noch überstehende Lösung mit Hilfe eines vorgetrockneten kalten Stickstoffstromes durchgedrückt.

Der filtrierte Niederschlag zeigte - kalt in Wasser geworfen - zunächst eine sofortige Schwefelausscheidung (Schwefel schwimmt auf der Wasseroberfläche), die sich aber nach einigen Minuten so verstärkt hatte, daß eine milchige Trübung vorlag. Der restliche Niederschlag, an der Ölpumpe getrocknet, ergab, auf Brom untersucht, einen Wert von 67,5 % Brom.

Ergebnis:

Der Wert für den abgezogenen Bromwasserstoff liegt auch hier, wie im vorhergehenden Versuch, bei 87 %.

Versuch 34

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff während der Thiolyse.

Durchführung:

343 mg Schwefelwasserstoff, 1612 mg Brom und jeweils 10 cm^3 der verwendeten Lösungsmittel wurden in der üblichen Reihenfolge einkondensiert und wieder stufenweise aufgetaut. (Das anfänglich verwendete auf -90°C gebrachte Tribad war durch ein Methanol/Acetongemisch oder reines Methanol ersetzt worden.) Der entstehende Bromwasserstoff wurde in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage aufgefangen und anschließend mit

Hilfe von Stickstoff in vorgelegtes Wasser gedrückt. Nach der Ammoniakzugabe zum restlichen Reaktionsgemisch zeigte der entstandene Niederschlag - kalt in Wasser geworfen - eine allmähliche Trübung durch ausfallenden Schwefel. Der Bromgehalt des an der Ölpumpe getrockneten Niederschlages ergab einen Prozentgehalt von 67,5 % Br_2 .

Ergebnis:

Der Wert des abgezogenen Bromwasserstoffs liegt bei 104 % (840 mg Brom); dies ist sicherlich auf einen geringen Zerfall der thio-unterbromigen Säure zurückzuführen.

Versuch 35

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff während der Thiolyse.

Durchführung:

246 mg Schwefelwasserstoff und 1158 mg Brom wurden wie üblich zur Umsetzung gebracht; der sich während der Thiolyse entwickelnde Bromwasserstoff (auf Brom berechnet 575 mg) wurde abwechselnd teilweise bei abgestellter und teilweise bei laufender Pumpe aufgefangen. Der mit Ammoniak gewonnene Niederschlag ergab - kalt in Wasser geworfen - eine allmähliche Trübung durch ausfallenden Schwefel.

Ergebnis:

In diesem Versuch liegt der Wert für Bromwasserstoff bei 99,5 %.

Versuch 36

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff während der Thiolyse.

Durchführung:

Die Durchführung erfolgte wie im vorhergehenden Versuch beschrieben. Zur Umsetzung gelangten 226 mg Schwefelwasserstoff und 1066 mg Brom, außerdem 5 cm³ Chloroform und insgesamt 10 cm³ Methylenchlorid. Es ließen sich 535 mg Brom als Bromwasserstoff abziehen; der mit Ammoniak gewonnene Niederschlag

zeigte, qualitativ untersucht, wieder eine allmähliche Trübung durch ausfallenden Schwefel.

Ergebnis:

Der Bromwasserstoffwert liegt bei 100,5 %.

Versuch 37

Zweck:

Abziehen von Bromwasserstoff während der Thiolyse.

Durchführung:

329 mg Schwefelwasserstoff, ca. 15 cm³ Chloroform, 5 cm³ Methylenchlorid, 1547 mg Brom und 10 cm³ Methylenchlorid wurden in der üblichen Weise stufenweise einkondensiert. Während der Thiolyse ließen sich rund 780 mg Brom als Bromwasserstoff abziehen. Die verbleibende Reaktionsmischung wurde mit der berechneten Menge Ammoniak - 164,5 mg NH₃ - versetzt, unter Kühlung filtriert und der gewonnene Niederschlag qualitativ wie quantitativ untersucht. Kalt in Wasser geworfen, zeigte sich eine langsam eintretende Trübung durch ausfallenden Schwefel; getrocknet ergab der Niederschlag auf Brom und Stickstoff untersucht folgende Werte:

Brom 61,2 %, Stickstoff 10,7 %.

Ergebnis:

In diesem Versuch liegen allgemein sehr gute Resultate vor; der Bromwasserstoffwert liegt bei 101 %.

3. Durchführung der Thiolyse von Brom im Hochvakuum mit stufenweiser Neutralisation der zu erwartenden Reaktionsprodukte

Bromwasserstoff und thio-unterbromige Säure

Bei allen folgenden Versuchen wurde eine abgemessene Menge Schwefelwasserstoff mit Hilfe von flüssiger Luft auf den Boden der Reaktionsfalle kondensiert, mit trockenem festen Methylenchlorid abgedeckt, die stöchiometrische Menge Brom aufkondensiert und mit der Hauptmenge an Lösungsmittel - Methylenchlorid - "verschlossen". Nach dem Ersetzen des flüssigen Luftbades durch ein Bad von -78°C bildete sich nach dem Auftauen der festen gefrorenen Reaktionsmischung eine dunkle Lösung. Diese Lösung wurde erneut mit Hilfe eines flüssigen Luftbades eingefroren und bei den auf diesem Wege durchgeführten ersten vier Versuchen mit rund der Hälfte der berechneten Ammoniakmenge versetzt, bei -78°C aufgetaut und der entstandene erste Niederschlag über eine mit Trockeneis gekühlte Fritte abfiltriert und die Lösung wieder in einem flüssigen Luftbad aufgefangen und eingefroren. Nach dem Versetzen der festen gefrorenen Lösung mit der restlichen Menge Ammoniak, zeigte das Reaktionsgemisch nach dem Auftauen bei wiederum -78°C eine hellgelbe Suspension. Auch dieser zweite Niederschlag wurde über die mit Trockeneis gekühlte Fritte abfiltriert und anschließend getrocknet. Die auf diese Weise gewonnenen Niederschläge wurden nur auf Brom quantitativ untersucht (Versuche 38 - 41).

Bei den letzten über eine teilweise Neutralisation durchgeführten Versuchen wurde vor dem stufenweisen Einkondensieren von Ammoniak die bei der Thiolyse von elementarem Brom entstandene Lösung zuerst mit der sowohl auf eventuell gebildeten Bromwasserstoff wie auch auf die zu erwartende thio-unterbromige Säure berechneten Triäthylaminmenge versetzt. Nach dem Auftauen bei wiederum -78°C entstand ein hellgelber voluminöser Niederschlag, der, abermals mit Hilfe eines flüssigen Luftbades eingefroren, mit der Hälfte der berechneten Menge Ammoniak versetzt wurde. Die wiederum bei -78°C aufgetaute Reaktionsmischung zeigte jetzt einen feinkristallinen Niederschlag in gelber Lösung. Nach dem Abfiltrieren dieses Nieder-

schlages über die mit Trockeneis gekühlte Umkehrfritte wurde die restliche Menge an Ammoniak wie üblich einkondensiert und auch der zweite Niederschlag wieder über die kalte Umkehrfritte durch Filtration isoliert. Daß die in Methylenchlorid voluminösen, fast nur eine Trübung hervorrufenden Triäthylammoniumsalze mit Ammoniak kristalline, gut filtrierbare Niederschläge hervorrufen, zeigt, daß es durchaus möglich ist, Triäthylaminverbindungen mit Ammoniak umzufällen.

Ansatz	Brom in mg	Schwefel- wasser- stoff in mg	Tri- äthyl- amin in cm ³	1. Ammon- iakzugabe in % der gesamten Menge	Nieder- schlag 1 in % Br ₂	Nieder- schlag 2 in % Br ₂
38	630	134	---	70	nicht unter- sucht	64,5
39	1743	370	---	70	nicht unter- sucht	70,4 quali- tativ +
40	772	164	---	50	69	59
41	1093	232	---	50	76	61
42	366	78	0,7	50	71,5	76,5
43	607	129	1,1	50	72	72

II. Thiolyse von Bromamin

1. Thiolyse von Bromamin bei Normaldruck

Versuch 44

Zweck:

Bestimmung der Löslichkeit von Brom in Äther.

Durchführung:

In eine vorgelegte, mit Hilfe eines Eisbades gekühlte Äthermenge wurde Brom aus einer Pipette langsam zugetropft, bis eine Trübung durch das Ausfallen einer Additionsverbindung von Brom an Äther auftrat. Die überstehende Lösung wurde vom Niederschlag abgegossen und mit Kaliumjodid und Stärke auf Brom titriert.

Ergebnis:

Es ließen sich rund 11,6 mg Brom / cm³ Äther nachweisen.

Versuch 45

Zweck:

Einleiten eines Schwefelwasserstoff-Überschusses in eine vorgelegte Bromaminlösung.

Durchführung:

In einem Zweihalskolben wurde bei 0°C Ammoniakgas in eine vorgelegte ätherische Bromlösung bis zum Auftreten einer hellgelben Suspension eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren des als Nebenprodukt anfallenden Ammoniumbromids wurde Schwefelwasserstoffgas im Überschuß eingeleitet. Es entstand eine zitronengelbe plastische Masse, die in Schwefelkohlenstoff unlöslich war.

Ergebnis:

Bromaminlösungen mit überschüssigen Schwefelwasserstoff versetzt, scheiden plastischen Schwefel aus.

Versuch 46

Zweck:

Umsetzung von Bromamin mit der stöchiometrischen Menge Schwefelwasserstoff.

Durchführung:

In eine, in einen Zweihalskolben vorgelegte, auf 0°C gekühlte Lösung von 3119 mg Brom in Äther wurde so lange Ammoniak eingeleitet, bis unter gleichzeitigem Entstehen eines Niederschlages eine Aufhellung der roten ätherischen Bromlösung nach gelb eintrat. Nach Abfiltrieren des feinen kristallinen Niederschlages wurden 663 mg Schwefelwasserstoff, in 50 cm^3 Äther gelöst, langsam hinzugetropft. Es bildete sich ein gelber Niederschlag, der, über eine gekühlte Umkehrfritte filtriert, anschließend trocken gesaugt und quantitativ untersucht, folgende Analysenwerte ergab:

Brom 71 %, Schwefel 17 % und Stickstoff 11 %.

Ergebnis:

Die Prozentzahlen entsprechen nicht den theoretisch zu erwartenden Werten für das Vorliegen eines Ammoniums Salzes der thio- unterbromigen Säure.

2. Durchführung der Thiolyse von Bromamin im Hochvakuum

Versuch 47

Zweck:

Darstellung einer Verbindung der Formel NH_4SBr .

Durchführung:

Auf eine nicht abgemessene, in die Reaktionsfalle eindestillierte Menge trocknen Äthers wurden 811 mg Brom mit Hilfe von flüssiger Luft aufkondensiert. Nach dem Auftauen bei Zimmertemperatur bildete sich eine klare rote Bromlösung, die anschließend wieder mit Hilfe von flüssiger Luft eingefroren wurde. Auf diese feste ätherische Bromlösung wurde die berechnete Menge Ammoniak - 172 mg NH_3 - aufkondensiert, die flüssige Luft durch ein Bad von -50°C und schließlich durch Eiswasser ersetzt.

Die aufgetaute Reaktionsmischung bestand jetzt aus einer gelben, einen feinen Niederschlag enthaltenden Lösung. Dieser Niederschlag wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte von der Lösung abfiltriert und die klare Bromaminlösung mit flüssiger Luft eingefroren. Die dabei teilweise entmischte Lösung zeigte kräftige, rotbraune Farben. Nach dem Aufkondensieren der entsprechenden Menge Schwefelwasserstoff - die Schwefelwasserstoffmenge entspricht bei allen über Bromamin verlaufenden Versuchen der eingesetzten Ammoniakmenge - und dem Auftauen der jetzt neuen Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur, entstand ein hellgelber Niederschlag, der durch Abdestillieren des überstehenden Äthers isoliert werden konnte. Der abdestillierte Äther war gelblich, rauchte etwas an der Luft und enthielt rund 30 mg nicht umgesetzten Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag zeigte eine Jod/Stärke-Reaktion, eine Sulfidgruppierung ließ sich nicht nachweisen. Die quantitative Untersuchung ergab für Brom einen Wert von rund 56 %.

Ergebnis:

Der Wert für Brom liegt auf alle Fälle niedriger als der für die Thiolyse von elementarem Brom errechnete Wert von 70 % Br_2 .

Versuch 48

Zweck:

Qualitative Untersuchung des bei der Umsetzung von Bromamin und Schwefelwasserstoff gewonnenen Niederschlages.

Durchführung:

Die Bromaminlösung wurde, wie beschrieben, dargestellt und mit der berechneten Menge Schwefelwasserstoff versetzt. (Zur Umsetzung gelangten $0,25 \text{ cm}^3$ Brom = 780 mg Brom, 166 mg Schwefelwasserstoff und 166 mg Ammoniak.) Nachdem der Schwefelwasserstoff einkondensiert war, wurde die flüssige Luft durch ein Bad von -60°C ersetzt und der hellgelbe Niederschlag über eine mit Trockeneis gekühlte Umkehrfritte filtriert, noch kalt aus der Fritte genommen und schnell qualitativ untersucht. Der kalte Niederschlag, schnell in Wasser gegeben, zeigte eine deutliche, mit der Zeit stärker werdende Trübung durch ausfallenden Schwefel; außerdem zeigte der kalte Niederschlag, mit Sil-

bernitrat versetzt, eine Ausscheidung von schwarzem Silbersulfid. Der auf Raumtemperatur gebrachte restliche Niederschlag, ebenfalls mit Wasser versetzt, scheidete augenblicklich Schwefel aus; dieser Schwefel bildet keine milchige Trübung wie im Falle des noch kalten Niederschlages, sondern schwimmt, zusammengeballt, auf der Wasseroberfläche. Auch die Silbersulfidreaktion nahm mit der Zeit, d.h. mit dem allmählichen Warmwerden des Niederschlages, deutlich ab. Der Niederschlag, in Wasser kurz aufgeköcht, ergab mit Silbernitrat lediglich eine Silberbromidbildung.

Ergebnis:

Diese Reaktionen zeigen einerseits, daß der Schwefel in der über Bromamin dargestellten Verbindung als gebundener Schwefel vorliegen muß, da die mit Wasser verursachte Trübung langsam eintritt und sich mit der Zeit deutlich verstärkt; die Silbersulfidreaktion andererseits gibt über die Art des Gebundenseins des Schwefels Aufschluß; der Schwefel muß als sulfidischer Schwefel vorliegen. Ein Gemisch aus Ammoniumbromid und elementarem Schwefel, das ja quantitativ dieselbe Zusammensetzung wie das Ammoniumsalz einer thio-unterbromigen Säure hat, kann keine derartigen Reaktionen geben. Daß bei dem auf Zimmertemperatur gebrachten Niederschlag diese Reaktionen deutlich abnehmen, beweist nur die große Instabilität einer thio-unterbromigen Säure bzw. ihres Ammoniumsalzes.

Versuch 49

Zweck:

Darstellung einer Verbindung der Formel NH_4SBr .

Durchführung:

Stöchiometrische Mengen von Brom und Ammoniak wurden in Äther wie üblich zur Umsetzung gebracht. Bei der Bromamindarstellung trat keine Aufhellung der Lösung nach hellgelb ein; die vom mit-entstandenen Ammoniumbromid befreite Lösung zeigte - sicherlich durch einen geringen Fehler verursacht - immer noch die Bromfarbe. Der trotzdem mit Schwefelwasserstoff hergestellte Niederschlag ergab positive qualitative Reaktionen, quantitativ aber einen zu hohen Bromwert.

Ergebnis:

Dieser Versuch soll lediglich zeigen, daß man die Bromamindarstellung erst dann als beendet ansehen kann, wenn sich neben Ammoniumbromid eine hellgelbe Lösung gebildet hat; dunklere, noch überschüssiges Brom enthaltende ätherische Lösungen, führen bei der anschließenden Umsetzung mit Schwefelwasserstoff zu keinen vernünftigen Analysenergebnissen.

Versuch 50

Zweck:

Untersuchung einer möglichen quantitativen Führung der Umsetzung über Bromamin.

Durchführung:

Es wurden 976 mg Brom, 207 mg Ammoniak und 207 mg Schwefelwasserstoff in der üblichen Weise zur Umsetzung gebracht. Nach dem Abfiltrieren des als Zwischenprodukt anfallenden Ammoniums bromids und Aufkondensieren des Schwefelwasserstoffs wurde die überstehende Ätherlösung durch Destillieren in einen kleinen Kolben übergeführt. Sowohl das ausfallende Ammoniumbromid wie auch das nach dem Abdampfen von Äther verbliebene Endprodukt wurde gewogen. Es wären rund 590 mg Ammoniumbromid zu erwarten gewesen, tatsächlich gefunden wurde eine etwas geringere Menge. Daß es sich tatsächlich um Ammoniumbromid handelte, zeigte der für Brom bei 81 % liegende Analysenwert des bei 100°C getrockneten Niederschlages. Weiterhin ließ sich nur rund die Hälfte an der theoretisch zu erwartenden Menge des Ammoniumsalzes der thio-unterbromigen Säure feststellen. Dieser zweite Niederschlag enthielt, quantitativ untersucht, rund 62 % Brom, 22 % Schwefel und 9 % Stickstoff. Der abgezogene Äther enthielt noch 82 mg Schwefelwasserstoff.

Ergebnis:

Da es sehr schwer war, die Menge eines der entstandenen Niederschläge quantitativ in ein Wägegefäß zu überführen und außerdem nur wenig Niederschlag für die quantitative Auswertung des Endproduktes vorlag, wurden alle Ergebnisse nur als unge-

fähre Werte angegeben. Auch die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Äther spielt für die Titration der abgezogenen Ätherlösung eine gewisse Rolle. Was man aber mit diesem Versuch doch zeigen kann, ist, daß man mit einer quantitativen Versuchsführung kaum rechnen kann.

Versuch 51

Zweck:

Darstellung einer Verbindung der Formel NH_4SBr .

Durchführung:

Nach dem Einkondensieren von 20 bis 25 cm³ Äther, 930 mg Brom und 198 mg Ammoniak wurde die Reaktionsmischung bei - 10°C aufgetaut und vom ausgefallenen Ammoniumbromid abfiltriert. Die wieder eingefrorene Bromaminlösung, mit der entsprechenden Menge Schwefelwasserstoff versetzt, wurde bei - 78°C aufgetaut und der entstandene Niederschlag über eine gekühlte Umkehrfritte abfiltriert. Die in der Kälte ausgeführten qualitativen Reaktionen ergaben negative Ergebnisse, quantitativ zeigte der getrocknete Niederschlag einen Bromwert von 60 %.

Ergebnis:

Dieser Versuch zeigt besonders gut die verhältnismäßig schlechte Löslichkeit von Schwefel in Äther. Obwohl die qualitativen Untersuchungen nicht für das Vorliegen einer Verbindung der Formel NH_4SBr sprechen, sondern eher deren Zerfallsprodukte anzeigen, liegt der Wert für Brom trotz Filtration des Niederschlages sehr gut; der als Zersetzungsprodukt auftretende Schwefel wird durch Äther weit weniger ausgewaschen als durch Chloroform oder Methylenchlorid.

Versuch 52

Zweck:

Darstellung einer Verbindung der Formel NH_4SBr .

Durchführung:

Es wurden 819 mg Brom, 174 mg Ammoniak wie Schwefelwasser-

stoff wie üblich zur Umsetzung gebracht. Es wurde versucht, den überstehenden Äther bei -50°C abzuziehen, was außerordentlich schwer gelingt. Der getrocknete Niederschlag ergab einen Schwefelwert von 23 %.

Ergebnis:

Der Schwefelwert entspricht fast der theoretisch zu erwartenden Menge (Theorie 24,6 % Schwefel).

Versuch 53

Zweck:

Darstellung einer Verbindung der Formel NH_4SBr .

Durchführung:

799 mg Brom in 30 cm^3 Äther, 170 mg Ammoniak und 170 mg Schwefelwasserstoff wurden, wie beschrieben, zur Umsetzung gebracht. Nach dem Abdampfen des Äthers bei Zimmertemperatur erhielt man einen Niederschlag, der, 6 Stunden an der Ölpumpe getrocknet, folgende Analysenergebnisse zeigte:

Brom 62 %, Schwefel 21,5 % und Stickstoff 10 %.

Der abgezogene Äther enthielt noch rund 40 mg Schwefelwasserstoff.

Ergebnis:

Diese Werte zeigen ein verhältnismäßig gutes Ergebnis.

Versuch 54

Zweck:

Darstellung einer Verbindung der Formel NH_4SBr .

Durchführung:

Bei diesem Versuch wurden 1370 mg Brom in Äther, 291 mg Ammoniak wie Schwefelwasserstoff zur Umsetzung gebracht. Die Bromaminlösung wurde bei -50°C erzeugt und von mit-gebildeten Ammoniumbromid abfiltriert. Nach dem Einkondensieren von Schwefelwasserstoff und Reagieren-Lassen der Reaktionsmischung bei -60°C entstand ein Niederschlag, der nach sehr langem Trocknen an der Ölpumpe folgende Werte ergab:

Brom 64,9 %, Schwefel 21,2 % und Stickstoff 10,9 %.

Ergebnis:

Diese Werte sprechen für das Vorliegen einer Verbindung der Formel NH_4SBr .

Versuch 55

Zweck:

Darstellung einer Verbindung der Formel NH_4SBr .

Durchführung:

980 mg Brom in 20 cm³ Äther, sowie 208 mg Ammoniak wie Schwefelwasserstoff ergaben ein durch Eindampfen gewonnenes Endprodukt mit folgender Zusammensetzung:

Brom 62 %, Schwefel 21 % und Stickstoff 8 % (Die Einwaage für Stickstoff war sehr gering!).

Ergebnis:

Auch hier liegen die Analysenwerte verhältnismäßig gut.

Versuch 56

Zweck:

Darstellung einer Verbindung der Formel NH_4SBr .

Durchführung:

840 mg Brom in 20 bis 25 cm³ Äther, 179 mg Ammoniak wie 179 mg Schwefelwasserstoff wurden zur Umsetzung gebracht. Die Bromamindarstellung wurde bei - 10°C ausgeführt und das ausgefallene Ammoniumbromid abfiltriert. Nach dem Einkondensieren von Schwefelwasserstoff mit Hilfe von flüssiger Luft wurde bei - 78°C die feste Reaktionsmischung aufgetaut und der entstandene Niederschlag durch eine mit Trockeneis gekühlte Umkehrfritte abfiltriert. Der noch kalte Niederschlag zeigte eine deutlich zunehmende Trübung von ausfallenden Schwefel in Wasser. Getrocknet zeigte der Niederschlag einen Bromwert von 61,5 %.

Ergebnis:

Dieses Ergebnis weist auf das Vorliegen eines Ammoniumsalzes

der thio-unterbromigen Säure hin.

Versuch 57

Zweck:

Darstellung einer Verbindung der Formel NH_4SBr .

Durchführung:

1882 mg Brom in 20 bis 25 cm³ Äther wurden zuerst mit 400 mg Ammoniak und nach dem Abfiltrieren des als Nebenprodukt entstandenen Ammoniumbromids mit 400 mg Schwefelwasserstoff versetzt. Die bei - 78°C aufgetaute Reaktionsmischung wurde wieder unter Kühlung über eine Umkehrfritte filtriert. Der gewonnene zweite Niederschlag zeigte, noch kalt zu Wasser gegeben, eine deutliche, mit der Zeit zunehmende Bildung von elementarem Schwefel; die Bildung von Silbersulfid in der Kälte war auch gut zu erkennen.

Getrocknet ergab dieser hellgelbe Niederschlag folgende Werte:

Brom 62 %, Schwefel 25 % und Stickstoff 11 %.

Ergebnis:

Die Analysenwerte entsprechen dem Vorliegen einer Verbindung der Formel NH_4SBr , also dem Ammoniumsalz einer thio-unterbromigen Säure.

(Theoretische Werte für NH_4SBr : Brom 61,5 %, Schwefel 24,7 % und Stickstoff 10,8 %)

2. ZUSAMMENFASSUNG

Zweck der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Verhaltens von elementarem Brom gegenüber Schwefelwasserstoff unter schonenden Bedingungen. Die Reaktion wird gewöhnlich so formuliert, daß dabei nach



elementares Schwefel und Bromwasserstoff gebildet werden. Die vorliegenden Untersuchungen lassen gezeigt, daß es sich bei diesen Stoffen nur um die Endprodukte der Umsetzung handelt und daß unter geeigneten Bedingungen die primären Reaktionsprodukte fassbar sind. Bei tiefen Temperaturen reagiert Brom mit Schwefelwasserstoff, gebildet in Chloroform oder Methylenchlorid, in einer Thiolysereaktion nach



unter Bildung von Bromwasserstoff und radio-aktivem Bromwasser. Dieses Gleichgewicht kann entweder durch Zusatz von Ammoniak, wobei die beiden Salzen als Ammoniumsalze ausfallen, oder aber durch Abziehen des in Chloroform bzw. Methylenchlorid auch bei tiefen Temperaturen nur schlecht löslichen Bromwasserstoffs nach rechts verschoben werden.

Die neue Säure HSBr ist sehr inständig und zerfällt bei Erwärmen auf Raumtemperatur, bei längerem Liegen auch schon bei tiefen Temperaturen, in Schwefel und Bromwasserstoff. Durch Einleiten von Ammoniak in ihre Lösung als Zwischenglied Chloroform oder Methylenchlorid kann sie als Ammoniumsalz isoliert werden. Auch dieses Salz ist inständig und zerfällt bei Zimmertemperatur, allerdings langsamer als die freie Säure, in Ammoniumsulfid und Schwefel. Frisch hergestellte wässrige Lösungen dieses Salzes scheiden innerhalb kurzer Zeit Schwefel in feinsten Verteilung aus. Vor Beginn dieser Zersetzung reagieren sie mit Silberionen unter Bildung von Silber-sulfid, mit Cyanidionen unter Bildung von Thiocyanid. Bereits zersetzte wässrige Lösungen oder länger bei Zimmertemperatur gelagertes Salz geben diese Nachweisreaktionen nicht mehr.

Bei der direkten Thiolyse von elementarem Brom fällt die thio-
unterbromige Säure bzw. ihr Salz immer nur mehr oder weniger
stark vermengt mit Bromwasserstoff bzw. Ammoniumbromid an.

Zur Reindarstellung von Ammoniumbromid-freiem Salz der thio-
unterbromigen Säure wurde in der Thiolyse von Bromanin ein
neuer Weg aufgefunden. Bromanin entsteht in ätherischer Lösung
aus Ammoniak und elementarem Brom nach



Nach Abfiltrieren des mitentstandenen Ammoniumbromids enthält
die ätherische Lösung reines Bromanin.

Setzt man solche Lösungen unter schonenden Bedingungen mit
stöchiometrischen Mengen Schwefelwasserstoff um, dann entsteht
dabei nach



Ammoniak und freie thio-unterbromige Säure, die sich sofort zum
Ammoniumsalz NH_4SBr vereinigen.

Dieses Salz fällt aus der ätherischen Lösung aus und kann leicht
abgetrennt werden.

Es ist genau wie das bei der direkten Thiolyse von Brom mit an-
schließender Ammoniakzugabe gebildete Salz thermisch unbeständig.
Als Zerfallsprodukte treten wieder, das gleiche gilt für die
wäßrige Lösung, Ammoniumbromid und elementarer Schwefel auf.

E. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) J.J. BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage (1825) S. 638
- 2) A. STOCK, Ber. 53, 841 (1920)
- 3) P.W. SCHENK und S. STERNER, Monatshefte für Chemie 80, 121 (1949)
- 4) D. VORLÄNDER und E. MITTAG, Ber. 52, 413 (1919)
- 5) A.E. DIXON und J. TAYLOR, J. Chem. Soc. 1913, 977
- 6) A. GUTMANN, Ber. 42, 3627 (1909)
- 7) E. HECKLER, Zulassungsarbeit für das Höhere Lehramt, München 1957
- 8) H. DERSIN, Diplomarbeit München 1958
- 9) W. MOLDENHAUER und M. BURGER, Ber. 62, 1615 (1929)
- 10) I. LÖWE, Diplomarbeit München 1959

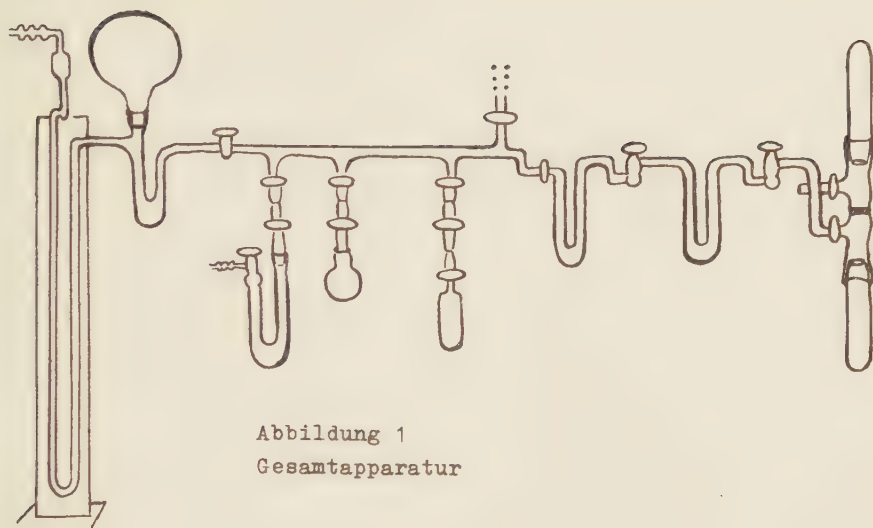


Abbildung 1
Gesamtapparat

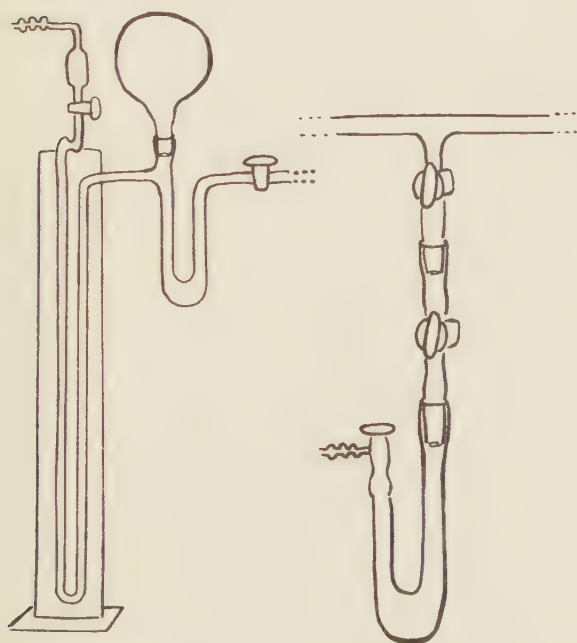


Abbildung 2
Manometerteil zur
Abmessung von Gasen

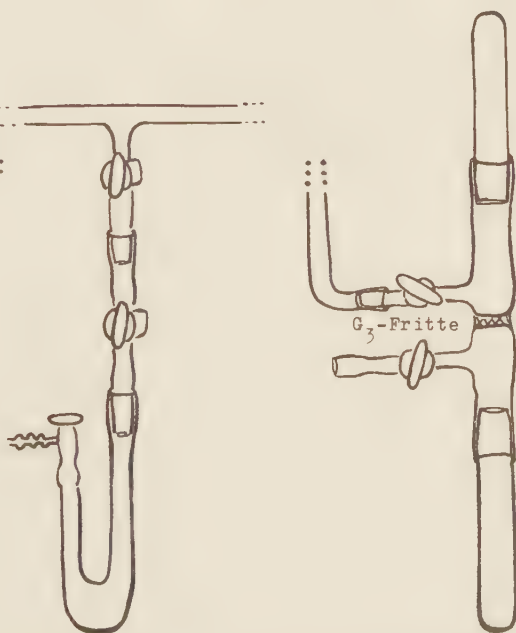


Abbildung 3
Kühlfalle mit
Zwischenstück

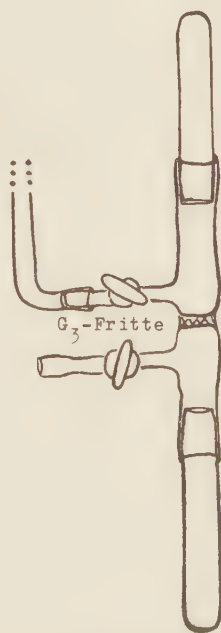


Abbildung 4
Reaktionsgefäß
(Umkehrfritte)

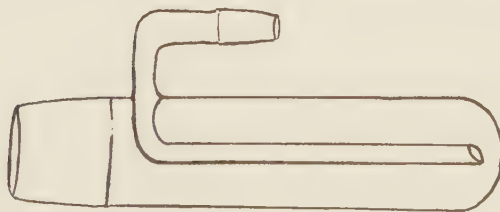


Abbildung 5



CH_2Cl_2	Schmelzpunkt -96°C
Br_2	Schmelzpunkt -7°C
CH_2Cl_2	Schmelzpunkt -96°C
CHCl_3	Schmelzpunkt -65°C
H_2S	Schmelzpunkt -85°C

Abbildung 6



Abbildung 7

L e b e n s l a u f

Name: Irma Löwe
Geburtstag: 20. Febr. 1930
Geburtsort: München

Eltern

Vater: Heinrich Löwe, Hptw. d. L. a.D., geb. 25. Dez. 1896
in München
Mutter: Maria Löwe, geb. Berchtenbreiter, Wäschereieinhabe-
rin, geb. 7. Jan. 1896 in München

Schulen: 1936 - 1940 Volksschule Mü.-Obermenzing,
1940 - 1948 Städt. Mädchenoberrealschule Mü.-Pasing,
1948 Abitur

Lehrzeit: 1948 - 1950 Lehrzeit, 1950 Gesellenprüfung im
Wäscher- und Plätterhandwerk

Tätigkeit: Gewerbelehrerin an der Städt. Berufsschule in
München, Fachgebiet Wäscherei

Universität
München: 1950 zum Studium der Chemie zugelassen, 1957 Diplom
-Hauptprüfung für Chemiker.

